BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XLI —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$>$ $<$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	crist., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. BERTRAND, E. BLAISE, H. COPAUX, A DAMIENS,
J. DUCLAUX, A. LEPAPE.

RÉDACTEURS :

MM. E. AUBEL, V. AUGER, J. BARBAUDY, A. BLANCHETIÈRE,
L. BOURGEOIS, BURGEVIN, H. CARDOT, P. CARRÉ, E. CATTELAIN,
H. COUSIN, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, R. FABRE,
Mlle S. LEDEBT, MM. A. LEPAPE, MARCH, C. MARIE,
Mlle M. MARQUIS, MM. M. MURAT, ORÉKHOFF, R. PERRIN,
F. REVERDIN, R. SCHMUTZ, M. SOMMELET, V. THOMAS, E. VINCENT,
A. WAHL, R. WURMSER.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1927

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XLI.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

CENTENAIRE
DE LA DÉCOUVERTE DU BROME
Par BALARD.

Discours prononcé à la Cérémonie
par M. MASSOL, Doyen de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Messieurs,

La Société chimique de France a tenu à s'associer à la Commémoration de la découverte du brome et m'a fait le grand honneur de me charger de la représenter.

La Société chimique de France qui comprend près de deux mille membres parmi lesquels plusieurs centaines de membres étrangers apporte ainsi à notre compatriote BALARD l'hommage des chimistes du monde entier.

Cet hommage est rendu à BALARD, non pas seulement pour la découverte du brome, mais aussi et surtout parce que, comme je vais le montrer, BALARD a indiqué le premier l'existence de groupes ou familles naturelles parmi les substances chimiques et que cette notion a été le point de départ d'une chimie nouvelle.

Il convient encore d'ajouter que le brome est un agent précieux pour la synthèse chimique, et que les dérivés du brome occupent une place importante en chimie générale.

A un autre point de vue, grâce à la sensibilité du bromure d'argent pour les radiations violettes et ultra-violettes, la photographie a pu fixer les images en quelques centièmes et même quelques millièmes de seconde et cette hypersensibilité a permis la réalisation de la cinématographie. Enfin les composés bromés minéraux ou organiques sont largement utilisés dans la thérapeutique actuelle, et ceci m'amène à associer la Pharmacie, et tout particu-

lièrement la Pharmacie française, à la cérémonie d'aujourd'hui, en rappelant que cette famille du brome dont BALARD a établi l'existence comprend 4 membres qui ont été découverts par des pharmaciens.

Scheele, pharmacien suédois. a découvert le chlore en 1774; Courtois, salpêtrier à Dijon qui a découvert l'iode en 1811, avait débuté comme élève stagiaire chez Frémy, pharmacien à Auxerre, le grand'pèrc du chimiste Edmond Frémy, membre de l'Institut; BALARD découvrit le brome en 1826 et enfin le fluor qui avait été entrevu par Scheele en 1771, a été isolé en 1886 par Moissan, professeur à l'Ecole de Pharmacie de Paris.

Messieurs,

Antoine Jérôme BALARD, l'auteur de la découverte du brome, fit ses études dans notre Ecole de Pharmacie et plus tard y enseigna la Physique; c'est pour cette raison que le Doyen, titulaire de la Chaire de Physique. a été invité à prendre la parole dans cette cérémonie.

Né à Montpellier, d'une famille de modestes vignerons, BALARD ayant terminé ses études secondaires dans notre Lycée, s'inscrivit comme élève stagiaire dans l'officine de Laugier, pharmacien, rue Argenterie, non loin de la maison où il était né. A cette époque le stage en pharmacie avait une durée de six années. L'industrie pharmaceutique n'existait pas encore, le maître apothicaire achetait les matières premières, les drogues, qu'il transformait en médicaments dans son laboratoire, suivant les prescriptions du Codex médicamentarius.

Rédigé en latin, le Codex était un volumineux recueil de recettes officinales indiquant minutieusement les précautions à prendre pour préparer les médicaments, le modus opérandi, et faisant connaître ensuite les caractères et propriétés que ces derniers devaient présenter pour être mis en vente.

Le Laboratoire annexé à l'officine jouait donc un rôle important dans l'éducation du jeune apprenti, surtout lorsque celui-ci avait comme le jeune BALARD, des aptitudes spéciales pour la Chimie.

Ecoutez cette appréciation du célèbre chimiste J. B. Dumas, dans son éloge de BALARD, lu à l'Académie des Sciences le 16 mai 1879 :

« Les opérations de la Pharmacie constituent, on ne le sait point « assez, la meilleure des écoles pour un esprit pénétrant et réfléchi. « Elles s'exercent sur des productions provenant des minéraux, « des plantes ou des animaux. Elles apprennent à observer les « résultats de leur action réciproque, à tenir compte des effets de « l'air, de la chaleur et des dissolvants de chacune d'elles, c'est-à-« dire à mettre à profit pour la défense de la vie de l'homme, les « matières et les forces dont il dispose.

« Ne laissons pas dégénérer cette profession que l'Académie a si « souvent associée à ses travaux; elle opposa pendant de longs « siècles les leçons des choses à l'esprit de système, elle dissipa

« les rêves de l'Alchimie, présida à la naissance de la Chimie « moderne et donna l'essor à l'étude des plantes. Les plus humbles « de ses laboratoires, souvent témoins de méditations solitaires et « fécondes sur les Lois de la Nature, ne perdraient ce privilège « qu'aux dépens de la Science et du Pays. »

Voilà donc BALARD initié aux opérations du Laboratoire, et ses goûts pour la Chimie s'y affirment à tel point, que son Maître apothicaire va l'autoriser à remplir les fonctions de préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences, auprès du professeur Anglada. Il a fait quatre années de stage (1). Il a 18 ans et nous sommes en 1820. Quelques mois plus tard il est nommé préparateur à l'Ecole de Pharmacie où il suivra les leçons d'Etienne Bérard et enfin, grâce à ce dernier, il va être admis à travailler au Laboratoire de la Fabrique de Produits chimiques du domaine de la Paille. Cette fabrique alors très florissante avait été fondée par le Parlement du Languedoc, dirigée d'abord par Chaptal, puis par Etienne Bérard.

« C'est ainsi, nous dit Dumas, que le jeune Balard prenait « possession à la fois du sentiment de la méthode scientifique et « du maniement des procédés pratiques, se préparant de la sorte « à effectuer la découverte qui a immortalisé son nom. »

A peine initié aux opérations du Laboratoire, BALARD n'hésite pas à entreprendre des recherches originales.

Il n'y avait pas bien longtemps, en 1811, un chimiste-industriel, Courtois, avait découvert l'iode dans les cendres de diverses algues marines récoltées sur les bords de l'Océan, et cette découverte avait eu un retentissement considérable parce que Gay-Lussac étudiant les propriétés de l'iode avait montré que cet élément devait être classé à côté du chlore, retiré par Scheele du sel marin.

BALARD se propose de rechercher si les plantes qui vivent dans la Méditerranée contiennent de l'iode comme celles qui vivent dans l'Océan: et, eu effet, il constate que les plantes marines, les polypiers, les mollusques, renferment de l'iode; mais au cours de ces expériences il note un fait intéressant.

Le mémoire qu'il présenta à l'Académie des Sciences et dans lequel il exposa sa découverte et les propriétés du corps nouveau qu'il a isolé, débute par cette phrase :

« J'avais plusieurs fois observé qu'en traitant par la solution « aqueuse de chlore la lessive des cendres de fucus qui contiennent « de l'iode, après avoir ajouté une solution d'amidon, il se mani- « festait non seulement une zone bleue dont l'iode faisait partie, « mais encore au-dessus d'elle, une zone d'une nuance jaune « assez intense. »

« Cette couleur jaune orangée s'était montrée également lorsque « j'avais traité de la même manière l'eau-mère de nos salins, et la « teinte était d'autant plus foncée que le liquide était lui-même « plus concentré. »

« La manifestation de cette nuance s'accompagnait d'une odeur « particulière. »

1. Un an et demi chez Laugier et deux ans et demi chez Blanc, tous deux pharmaciens à Montpellier.

BALARD va chercher à isoler cette matière colorante; les expériences seront longues et difficiles. Il emploiera tout d'abord la distillation, et la rectification des vapeurs rutilantes sur le chlorure de calcium qui retient l'eau. Il obtient ainsi quelques gouttelettes d'une couleur rouge très foncée, très volatiles, très rutilantes; mais le procédé était peu productif : « Je jugeai qu'une opération m'avait « réussi quand elle me donnait une goutte de liquide. »

« Des quantités aussi minimes de matières ne se prêtaient guère « qu'à des expériences en quelque sorte microscopiques. Je leur « dus cependant d'éclaircir les premières conjectures que je fus « porté à essayer sur la nature de cette substance, et les recherches « que j'ai pu exécuter ensuite plus en grand, sont venues les « confirmer. »

« Je fus tenté d'abord de prendre cette matière pour un chlo- « rure d'iode, différent à la vérité des composés de cette nature « signalés par les chimistes. C'est en vain que je dirigeai dans ce « sens tous mes essais. »

Fort heureusement pour sa mémoire, avant de conclure, BALARD voulut s'assurer de la présence des éléments constituants, et n'ayant réussi à caractériser l'iode soit par des réactions chimiques, soit par l'électrolyse, soit par l'action d'une température élevée, il coucluera : « Une telle résistance ne put que me suggérer l'idéè que j'avais « affaire à un corps simple, ou se comportant à la manière d'un « corps simple. »

On raconte que quelques années auparavant un fabricant de produits chimiques avait remis au grand chimiste allemand Liebig une petite quantité de liquide rouge indéterminé, retiré des eaux-mères des salines. Après un examen superficiel Liebig avait conclu à chlorure d'iode. Il reconnut son erreur après la publication de BALARD.

BALARD a donc constaté que la substance rouge et volatile qu'il a isolée n'est pas formée de chlore et d'iode, il croît y reconnaître un corps simple et il consigne ces premiers résultats dans un pli cacheté qu'il dépose à l'Académie des Sciences de Paris; nous sommes en 1824.

Pour continuer ses recherches BALARD avait besoin de quantités plus grandes de son nouveau produit, et surtout d'un produit pur. Après bien des essais, il s'arrête à une méthode qu'il a décrit longuement dans son mémoire et qui a pour point de départ un procédé ingénieux.

Après avoir fait passer dans l'eau-mère des salins un courant de chlore, en proportions convenables et en évitant l'excès, qui diminue le rendement, il ajoute de l'éther, agite vivement et après repos : « L'éther surnage coloré d'un rouge hyacinthe assez beau, tandis « que l'eau-mère décolorée, ne présente plus l'odeur vive et irritante « du produit. »

BALARD disposant maintenant de quantités suffisantes de la nouvelle substance va pouvoir étudier ses propriétés physiques et chimiques, et ce n'est que deux ans après en 1826 qu'il présentera son mémoire à l'Académie des Sciences et rendra publique sa découverte.

Mais n'oublions pas qu'il est élève en pharmacie, qu'il vient de terminer son stage commencé en 1819 chez Laugier, puis continué chez Blanc, pharmacien à Montpellier, mais il n'a pas l'âge règlementaire, 25 ans, pour être reçu pharmacien. Heureusement il s'est fait déjà remarquer de ses Maîtres, et grâce à leur appui, il va obtenir une dispense qui lui permettra de prendre rapidement son diplôme.

Les registres de notre ancienne Ecole spéciale de Pharmacie font connaître que dans la Séance du 9 octobre 1825 : « M. le Directeur « communique la demande d'admission qui lui a été adressée par « M. Antoine Jérôme BALARD, natif de Montpellier, dispensé d'âge « par son Excellence le Ministre de l'Intérieur. L'Ecole ouï le rap- « port favorable de M. le Directeur, et vu les pièces que le pétition- « naire a fourni à l'appui de sa demande, admet M. BALARD à faire « son premier examen, à sa diligence. » *Signé* : Virenque, directeur.

BALARD ne perd pas de temps. Admis le 29 octobre, il présente son premier examen deux jours après, le 31 octobre, son deuxième examen, deux jours après, le 2 novembre, et s'inscrit pour l'examen pratique. Le sujet imposé est le Cyanogène. Il se met à l'œuvre, mais ne présentera sa thèse que 8 mois après, le 5 juillet 1826. Son mémoire a pour titre : Essai sur le Cyanogène et quelques-unes de ses combinaisons (1).

Admis comme pharmacien de 1re classe, il retire son diplôme le jour même, et appose sa première signature sur les registres de l'Ecole (2).

Aussitôt pharmacien, BALARD qui a mené de front la préparation de ses examens, son travail sur le cyanogène et ses recherches sur le brome, va soumettre sa découverte à l'Académie des Sciences.

Le mémoire a pour titre : « Sur une substance particulière contenue dans l'eau de la mer », par M. BALARD, pharmacien et préparateur à la Faculté des Sciences.

BALARD n'oublie pas son origine pharmaceutique, et la Faculté des Sciences où il a travaillé avec son Maître Anglada.

M. Bérard, qui avait suivi ses travaux avec la plus grande sollicitude, et qui était correspondant de l'Académie, alla à Paris présenter le mémoire et en donner lecture.

L'impression fut considérable. « Je vois encore, dit Dumas (3) avec quel empressement on faisait passer de mains en mains, dans les rangs de nos anciens Confrères, le petit tube scellé qui renfermait un échantillon de ce nouveau venu, découvert au fond de la province par un jeune élève en pharmacie, non comme un don banal du hasard, mais comme un fruit légitime de la méthode scientifique. Ce fut un événement. Une substance élémentaire de plus n'était pourtant pas pour la Science une acquisition bien surprenante, lorsqu'elle en comptait déjà plus de soixante, mais celle que M. BALARD faisait connaître se plaçait parmi les plus

(1) In-4° de 44 pages, Auguste RICARD, impr. à Montpellier.

(2) Registres d'admission n° 1, commencé l'an XII, le 22 brumaire jusqu'au 4 mai 1851, p. 70, n° 272.

(3) DUMAS, *loc. cit.*, p. 11.

remarquables, et le temps n'a pas diminué l'intérêt qu'elle inspira dès son apparition. »

Le travail de BALARD fut inséré dans le recueil des Savants étrangers, et reproduit in extenso dans les *Annales de Chimie et Physique* (1); mais j'ai eu la bonne fortune de retrouver le manuscrit original. Au mois de septembre dernier, tandis que je recherchais dans nos bibliothèques des documents relatifs à la découverte du brome, mon ami, M. le Dr Amans, me dit qu'il avait des papiers de BALARD.

Je n'eus pas de peine à reconnaître parmi eux le manuscrit qui portait le même titre que le mémoire inséré dans les *Annales de Physique et de Chimie*, mais le nom de BALARD n'y figure pas. Ce manuscrit compte 28 pages, les deux dernières manquent; avec elles a disparu le nom de l'auteur.

En outre le mot brome, n'y est pas non plus, et l'on s'explique que ce manuscrit ait pu ainsi être conservé un siècle sans être reconnu.

Sur les conseils de son maître M. Anglada, dont il s'honore d'être l'élève et dont les sages conseils, dit-il, ont guidé son inexpérience dans le cours de ce travail, exécuté sous ses yeux, BALARD appelle la nouvelle substance *Muride* du latin Muria, saumure: en grec, almuris, almuridos. « Ce nom dit-il, est éminemment propre à caractériser son origine, il est euphonique, et il se prête à merveille à la formation des dénominations composées que nécessitent ses combinaisons, et je l'adopte pour la facilité du langage. »

Le travail présenté par M. BALARD à l'Académie des Sciences est une étude physique et chimique complète du nouveau corps simple il comprend 13 parties dont je vais donner l'énumération d'après l'original, pour bien montrer son importance.

1. Histoire de ces recherches.
2. De la dénomination de la substance rouge retirée de l'eau-mère des salins après l'action du chlore.
3. De l'extraction du Muride.
4. De quelques-unes des propriétés du Muride et notamment de ses propriétés physiques.
5. De l'acide hydromuridique.
6. Des hydro-muridates et des muridures métalliques.
7. De l'action du muride avec le chlore et l'iode.
10. De l'action du muride sur le phosphore, le soufre et le carbone.
11. De l'action du muride sur quelques substances organiques

Il manque deux feuillets au manuscrit; d'après le texte des *Annales*, il y avait encore 2 parties :

12. De l'histoire naturelle du Muride.
13. Conclusions.

J'ajoute tout de suite que, dans le Rapport sur le Mémoire de M. BALARD, lu à l'Académie des Sciences le 14 août 1826, par Gay-Lussac, le célèbre physicien et chimiste dit (2). « M. BALARD avait

(1) *Ann. Chim. Physik.*, 1826, t. 32, p. 337.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1826, t. 32, p. 382.

donné à la nouvelle substance le nom de Muride, mais plusieurs objections pouvant être faites contre cette dénomination, nous l'avons remplacée, avec le consentement de l'auteur, par celle de brome : *bromos*, mauvaise odeur. »

Balard avait donc fait une étude complète de la nouvelle substance, deux années au moins ont été consacrées à cette étude, mais le résultat le plus intéressant, et qui est tout à sa gloire, c'est qu'après avoir isolé et caractérisé un nouveau corps simple, il a indiqué sa place parmi les autres corps simples déja connus.

Voici quelques extraits de ses conclusions :

« Une substance qui dans son état d'isolement résiste aussi « efficacement que le fait le Muride à toutes les tentatives de « décomposition..., qui enfin se rattache au chlore et à l'iode, « semble par cela même avoir les mêmes droits à être considéré « comme un corps simple. »... « C'est manifestement entre le « chlore et l'iode qu'il viendrait s'interposer. »... « Ce n'est pas « sans intérêt qu'on verrait ainsi deux substances aussi rapprochées « que le sont que le chlore et l'iode, admettre entre elles une « substance nouvelle, comme pour lier, par des connexions encore « plus étroites, un groupe *d'agens* dont les airs de famille sont déjà « si remarquables. »... « Un tel rapprochement de propriétés et « d'aptitudes chimiques entre ces trois corps simples acquerrait « encore plus d'importance par la considération de leur origine « commune. »

La découverte du brome, mais surtout les rapprochements que fait Balard avec le chlore et l'iode, eurent une portée considérable, et une influence marquée sur l'évolution de la Chimie.

Je cite textuellement l'appréciation du grand chimiste Dumas (1) :

« A un demi siècle de distance (nous pouvons dire aujourd'hui à un siècle de distance) celui qui relit le mémoire de M. Balard demeure frappé, comme on le fut alors, de la justesse d'esprit dont l'auteur y faisait preuve et de la finesse des raisonnements qui l'avaient conduit à conclure qu'il avait entre les mains un corps simple, même avant de l'avoir isolé et vu.

« S'il le compare ensuite constamment au chlore et à l'iode n'est-« ce pas là précisément le côté pénétrant de sa découverte et ce « qui lui donne son importance. Ceux qui par leurs critiques « cherchaient à diminuer le jeune inventeur étaient des myopes, ils « ne voyaient pas éclore une chimie de l'avenir.

« La découverte du brome constitue le point de partage entre « deux époques de la Chimie. Avant qu'il eut été signalé, les élé-« ments étaient considérés comme indépendants les uns des autres ; « c'est surtout depuis qu'il est connu, qu'on a vu, sans incertitude, « qu'ils se rangeaient par familles naturelles, et que, lorsque « celles-ci étaient incomplètes encore, on pouvait, non seulement « prévoir la découverte de l'élément ignoré, dont la place restait « inoccupée, mais en prédire toutes les qualités.

« M. Balard a constitué la première des familles naturelles de « la Chimie, il a fait pressentir ainsi au philosophe une origine

(1) Dumas, *Loc. cit.*, p. 14 et 15.

« commune à ces trois substances et l'a mis ainsi en face du grand « problème de la constitution de la matière et de la conception « même du monde physique. »

« Par cette mémorable découverte, le nom de M. BALARD, encore « élève en pharmacie, et à peine âgé de 24 ans se trouvait tout « d'un coup et pour toujours associé à ceux de Scheele et de Gay-« Lussac, c'est-à-dire à ceux des deux plus grands chimistes, de « deux des Maîtres les plus réputés. »

L'Académie des Sciences a consacré la découverte du brome, les Académies étrangères confèrent à BALARD le titre de membre correspondant, la Société royale de Londres lui décerne une de ses grandes médailles; BALARD se préoccupe d'ouvrir une officine.

Sa marraine Mme Vincent a acheté la maison contiguë à celle qu'elle habite, BALARD l'aménage pour son nouvel usage, et l'on voit encore sur la porte d'entrée, rue de la Charrue, une grille en fer avec les initiales J. B.

BALARD y exercera la pharmacie jusqu'au jour où, appelé à Paris, il la cédera à Lutrand. Je me rappelle avoir vu, à mes débuts dans la carrière pharmaceutique, dans la rue de l'Argenterie, à l'angle de la rue de la Charrue, la Pharmacie BALARD, Lutrand successeur.

Cette pharmacie a disparu; vendue par Lutrand à Rabaut, celui-ci la revendit à M. Gachon qui a transporté la boiserie et le matériel à Marsillargues près Lunel.

La notoriété scientifique de BALARD le désignait tout naturellement pour participer à l'enseignement des Sciences. Tout d'abord il fut nommé professeur de Chimie au Lycée, puis professeur-adjoint à l'Ecole de Pharmacie en 1829 et enfin professeur de Chimie à la Faculté des Sciences en 1834.

C'est dans la séance du 23 juillet 1829, trois ans seulement après qu'il avait été reçu pharmacien, que BALARD fut nommé professeur-adjoint à l'Ecole de Pharmacie. Trois concurrents étaient en présence, BALARD réunit tous les suffrages.

Son installation n'eut lieu que le 15 janvier suivant (1). « En « présence des trois professeurs titulaires Pouzin, Gay et Bérard, « le Directeur Virenque lut l'ordonnance du Roi qui nommait « M. BALARD. Ce dernier prêta ensuite le serment réglementaire, le « Directeur lui donna l'accolade, et cet exemple fut suivi par tous « les membres. »

A partir de ce jour BALARD siège aux examens, et assiste aux réunions de l'Ecole. Il ne devient professeur titulaire qu'en 1837 une Chaire nouvelle fut créée pour lui, et il inaugura dans l'Ecole l'enseignement de la Physique.

Il avait été préparé à cet enseignement par son Maître Bérard, qui, professeur de Chimie était aussi un physicien habile, Bérard a publié entre autres un mémoire sur les propriétés physiques et chimiques des divers rayons qui composent la lumière solaire (2) et un autre mémoire sur les propriétés des différentes espèces de rayons qu'on peut séparer au moyen du prisme de la lumière

(1) Registre des Séances de l'Ecole spéciale de Pharmacie n° 3, p. 125.
(2) *Ann. Chim.*, 1813, t. 85, p. 309.

solaire (1). Il conclut de ses expériences que le maximum de faculté calorifique est à l'extrême rouge, tandis que le maximum de faculté chimique est à l'extrême violet.

Qu'il enseigna la Physique où la Chimie, Balard fut un professeur remarquable doué d'une incomparable facilité d'élocution. « Dès qu'il abordait son sujet, dit Dumas, l'auditoire était conquis par la chaleur, l'abondance, la justesse de cet enseignement nourri, vivant, spirituel et sympathique. »

Paris nous l'enleva, il fut appelé en 1841 à suppléer Thénard dans son cours de Chimie à la Sorbonne, c'est à Paris que se continue la belle carrière de notre illustre compatriote.

Je dois cependant rappeler qu'il poursuivit encore pendant longtemps ses recherches sur les eaux-mères de nos marais salants ; il avait conçu la pensée d'en retirer la potasse et la soude indispensables à notre agriculture et à notre industrie. Il venait à Montpellier dès qu'il avait un moment de liberté, et je tiens de Mme Sauzet-Claris, la fille de M. Lutrand, qu'il faisait ses expériences dans sa maison de la rue de l'Argenterie, où était son ancienne Pharmacie, et où il avait aménagé un Laboratoire sur une terrasse donnant sur la rue de la Charrue.

C'est dans ce Laboratoire que furent recueillis par Lutrand les quelques livres et les quelques papiers, parmi lesquels se trouvait le mémoire original sur la découverte du brome.

L'Ecole de Pharmacie, aujourd'hui Faculté, a conservé la mémoire de ce savant qui lui a appartenu comme élève et comme professeur ; et qui, devenu Inspecteur général de l'Enseignement et membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique. n'oublia jamais son ancienne Ecole. Elle a inscrit son nom dans l'amphithéâtre où il a enseigné ; son buste a été placé en 1896 devant les travaux pratiques de Chimie, dans la Cour d'honneur, et inauguré en même temps que ceux de Bérard, Gerhardt et Chancel.

Au nom de la Faculté, je remercie le Comité d'organisation des journées médicales d'avoir inscrit dans son programme la célébration du Centenaire de la découverte du brome ; et je remercie la Municipalité montpelliéraine qui nous a offert la belle plaque de marbre (2) qui rappellera à jamais que cette grande découverte a été faite dans notre Ville. par notre compatriote Balard.

(1) Arcueil, Mém 3, 1817, p. 1.

(2) Cette plaque a été inaugurée solennellement le jeudi 4 novembre 1926 à l'occasion des Journées médicales de Montpellier. Elle porte l'inscription suivante :

Au Montpelliérain Antoine-Jérôme Balard. — 1802-1876.

Découverte du Brome. — 1826.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 NOVEMBRE 1926

Présidence M. CH. MOUREU, *président d'honneur*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires les personnes présentées dans la dernière séance.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. GIBERTON, préparateur à la Faculté de Médecine, 7, rue de la Manutention, à Paris, présenté par MM. DESGREZ et SANNIÉ.

M. HOSTATER, ingénieur E. P. C. I, 17, rue Marguerite, licencié ès sciences, présenté par M. TIFFENEAU et Mlle LÉVY.

MM. Pierre BELIN ; Georges BEUNECHE ; BRAUN ; Paul DUBOST ; Antoine GUICHARD ; André HOFFMANN ; Serge IAVORSKI ; MARTERET ; André SAUTREAU ; Pierre SOUTEYRAN ; chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône ;

M. PRANAL, Société Rhodiaseta à Péage-de-Roussillon,

présentés par MM. GRILLET et FOURNEAU.

M. O. KAUFFMANN-COSLA, Institut de Pharmacologie, Faculté de médecine, à Bucarest, présenté par MM. NICLOUX et FONTÈS.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les ions d'hydrogène, de W. Kopaczewski (*Editeurs :* Gauthier-Villars et Cie).

Le mécanisme de la transformation chimique, de Th. M. Lowry.

Deux plis cachetés (n° 444 et 445) ont été déposés par M. SUPHIN à la date du 10 novembre 1926.

M. MOUREU donne lecture d'une lettre de M. Hémardinquer, informant la Société de la constitution, par le Comité de l'Exposition du Travail, d'un nouveau groupe dit des « Collaborateurs des Laboratoires scientifiques et industriels ». Ce groupe comprend 5 classes :

1° Aides chimistes et aides bactériologistes ;
2° Préparateurs en pharmacie ;
3° Souffleurs de verre ;
4° Constructeurs mécaniciens ;
5° Dessinateurs, photographes, micrographes.

Un concours aura lieu en deux épreuves : La 1re, sélective, est en même temps régionale. Les concurrents ayant satisfait à cette 1re épreuve participeront au concours national qui aura lieu à la fin de l'année 1927, à Paris.

Dans chaque classe, un règlement, qui sera publié ultérieurement, fixe les épreuves des deux concours.

Sur une préparation de carbures érythréniques.

M. Charles Prévost expose ce qui suit :

La déshydratation catalytique en présence d'alumine à 350-370° des alcools secondaires et éthyléniques donne des mélanges de carbures C^nH^{2n-2}, en grande majorité érythréniques, mais contenant des petites quantités d'alléniques et d'acétyléniques bisubstitués.

Le rendement varie suivant les alcools de 65 à 90 0/0, il semble meilleur avec les propénylalcoylcarbinols qu'avec les vinylalcoylcarbinols.

Avec l'alcool non déshydraté, on retrouve d'autres alcools α-éthyléniques isomères de position de celui-ci, l'un de ces alcools pouvant être primaire dans le cas des viuylalcoylcarbinols.

Dans tous les cas expérimentés le carbure obtenu C^nH^{2n-2} contient tous les érythréniques isomères de position possibles et très probablement pour chacun d'eux les isomères stériques prévus existent tous réellement.

Les érythréniques-1.4 bisubstitués prédominent, que l'on parte d'un vinylalcoylcarbinol ou d'un propénylalcoylcarbinol, mais dans le second cas il y a extrêmement peu d'érythréniques monosubstitués.

L'hypothèse ci-dessous rend compte de toutes les particularités observées :

Il se ferait primitivement le carbure allénique et le carbure érythrénique attendus. Le premier s'isomériserait partiellement en acétylénique bisubstitué. Le second se retrouverait partiellement inchangé, et partiellement il fixerait les éléments de l'eau, H et OH, comme le veut la théorie de Thiele sous l'action reversible du catalyseur. De cette hydratation résulteraient de nouveaux alcools α-éthyléniques, primaires ou secondaires, et ces derniers subiraient ultérieurement le même cycle de réaction que l'alcool initial.

La méthode paraît n'être intéressante en série acyclique que pour la préparation de l'érythrène, du 1-méthylérythrène, du 1.4-diméthylérythrène, et du 1-méthyl-4-éthylérythrène ; dans les autres déshydratations, le carbure, trop complexe, ne saurait servir qu'à des usages très limités (préparation des diacétyléniques par exemple).

Action de l'acide sulfurique sur le pérylène.

M. Charles Marschalk expose ce qui suit :

Le pérylène est devenu facilement accessible par les travaux de A. Zinke et particulièrement par les procédés de l'auteur, mis au

point à la Compagnie Nationale de Matières colorantes et de Produits chimiques.

Le pérylène, carbure sensible aux agents oxydants, s'oxyde avec les agents de sulfonation habituels.

Avec l'acide sulfurique concentré à 180-200° il se transforme en un produit foncé qui teint le coton de sa cuve alcaline en brun noir.

Par l'action d'un mélange de volumes égaux d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique 100 0/0 entre 70° et 100° l'auteur a réussi à sulfoner le pérylène.

Il se forme un mélange de disulfopérylènes 3:9 et 3:10. Leur constitution est rendue probable par leur transformation en deux dibromopérylènes qui sont identiques avec les dibromopérylènes 3:9 et 3:10 décrits par A. Zinke, F. Linner et O. Vollbauer (*D. ch. G.*, t. **58**, p. 321).

Par oxydation du pérylène en milieu sulfurique par le sulfate de nitrosyle on obtient avec bon rendement la pérylènequinone 3:10 de Zinke.

Un pli cacheté concernant la préparation du colorant à cuve noir brun et la sulfonation du pérylène avait été déposé le 30 mars 1923 par la Compagnie Nationale de Matières colorantes et de Produits chimiques à l'Office National de la Protection Industrielle.

Ce dépôt est antérieur à celui d'une demande de brevet allemande de la maison Kalle et Co., déposée le 3 décembre 1923 et publiée le 6 avril 1926, traitant du même sujet.

L'auteur en réclame la priorité scientifique.

Sur l'éthylidène-acétophénone.

MM. Ch. Dufraisse et Marcel Demontvignier décrivent une méthode de préparation de l'éthylidène-acétophénone C^6H^5-CO-CH=CH.CH^3 et de son dibromure à partir de la β-méthoxybutyrophénone C^6H^5-CO-CH^2.CH(OCH^3)-CH^3, composé qu'ils ont obtenu par condensation de l'acétaldéhyde avec l'acétophénone en solution méthylique, sous l'action de méthylate de sodium.

La cétone éthylénique est obtenue par décomposition à chaud de la β-méthoxybutyrophénone, en présence de chlorure de zinc; son dibromure est obtenu par bromuration directe de la même β-méthoxybutyrophénone, qui, bien que composé saturé, réagit à froid sur le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique, tout comme le fait la cétone éthylénique, en donnant le même dibromure que cette dernière.

Sur quelques perfectionnements à la technique des distillations sous pression réduite.

M. Marcel Demontvignier présente un éjecteur à vapeur de mercure permettant d'obtenir, à partir du vide préparatoire donné par une trompe à eau, une pression réglable à volonté entre celle que donne la trompe à eau (10 à 20 millimètres de mercure selon la température) et 1/10 de millimètre de mercure environ.

Il présente, en outre, un manomètre fondé sur le principe de la

jauge de Mac Leod, permettant la mesure précise et rapide des pressions comprises entre 1 et 20 millimètres de mercure.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Aptitudes migratrices comparées de divers radicaux. Anisyle et benzyle.

M. TIFFENEAU, au nom de Mlle J. LÉVY et au sien, expose les résultats fournis par l'étude du dibenzylanisylglycol et de l'oxyde d'éthylène correspondant.

Aussi bien par la chaleur seule que par l'acide sulfurique concentré et dilué, ce glycol perd H^2O, exclusivement aux dépens de l'oxhydryle de la fonction alcool secondaire, en donnant la cétone transposée provenant de la migration d'un benzyle (transposition semipinacolique).

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CHOH\text{-}COH(CH^2\text{-}C^6H^5)^2 \xrightarrow{-H^2O}$$
$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH(CH^2\text{-}C^6H^5)CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

L'oxhydryle secondaire est donc, dans ce cas, plus instable que l'oxhydryle tertiaire. Si l'on admet que la stabilité de ces oxhydryles dépend de la capacité affinitaire des radicaux voisins, on peut en déduire que la capacité affinitaire de l'anisyle et de l'hydrogène est supérieure à celle de deux radicaux benzyle.

La même conclusion peut être tirée de l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant qui se transforme par la chaleur en la même cétone ; il y a rupture de l'oxygène pontal du côté où sa liaison est la plus faible, c'est-à-dire du côté où la capacité affinitaire des substituants est la plus forte :

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}C(CH^2\text{-}C^6H^5)^2 \longrightarrow$$
$$\diagdown O \diagup$$
$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH(CH^2\text{-}C^6H^5)CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Une autre conséquence découle de la transformation du glycol ci-dessus en cétone par déshydratation à chaud sans réactif ; il n'y a pas, dans cette réaction, formation intermédiaire d'aldéhyde (par transposition semihydrobenzoïnique), puisque seul l'acide sulfurique concentré est capable de transformer ces aldéhydes en cétones transposées (Daniloff). Ainsi se trouve démontrée la réalité de la transposition semipinacolique, transposition qu'on aurait pu considérer comme une transposition semihydrobenzoïnique suivie d'une isomérisation transpositrice des aldéhydes trisubstituées en cétones.

Désamination des aminoalcools $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH(NH^2)R$.

Après l'étude de la désamination des aminoalcools $(Ar)^2C(OH)CH^2(NH^2)R$ et $Ar(R)\text{-}C(OH)\text{-}CH\text{-}(NH^2)R$, effectuée par divers auteurs (Mackenzie, Orékoff, Luce), M. TIFFENEAU et Mlle LÉVY ont entre-

pris l'étude de la désamination des aminoalcools RR'C(OH)-CH(NH^2)R et des aminoalcools ArHC(OH).CH(NH^2)R.

La désamination de quatre aminoalcools appartenant à ce dernier groupe a donné les cétones correspondantes sans transposition :

$$C^6H^5\text{-}C\vdots H\vdots OH\text{-}CH\vdots NH^2\vdots\text{-}R \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R$$

Il y a eu élimination de NH^3 aux dépens de NH^2 et de l'hydrogène non oxhydrylique de la fonction alcool voisine.

On sait qu'au contraire dans l'action de NO^3Ag sur les iodhydrines du même type, l'élimination de HI a lieu aux dépens de l'hydrogène oxhydrylique avec transposition phénylique :

$$C^6H^5\text{-}CHO\vdots H\vdots\text{-}CH\vdots I\vdots\text{-}R \rightarrow CHO\text{-}CH\begin{cases}C^6H^5\\R\end{cases}$$

La stabilité des deux hydrogènes de la fonction alcool secondaire est donc différente suivant la nature des substituants éloignés (NH^2,I) et suivant la réaction mise en jeu (élimination de NH^3 par NOOH et de HI par NO^3Ag).

Séparation et dosage des 2.5-diacipipérazines en présence des amino-acides et des peptides.

M. Blanchetière donne une méthode de séparation et de dosage des diacipipérazines en présence des autres produits d'hydrolyse des matières protéiques (amino-acides et peptides). Cette méthode est basée sur la précipitation des carbaminés :

R-CH——CO
NH   O
CO-O-Ba

en liqueur hydro-acétonique. Les diacipipérazines restent en solution et peuvent y être déterminées par la méthode de Kjeldahl. Les résultats paraissent exacts à moins de 10 0/0 dans les mélanges complexes.

M. Maurice Prud'homme envoie une note sur les *Propriétés des Solutions salines saturées à 100°*, où il montre que les sels correspondants des métaux appartenant à la même famille ou à la même période de la classification de Mendéleieff, sont liés deux à deux par une relation entre la diminution de tension de vapeur, le poids moléc. et le poids du sel dissous, analogue à celle de Raoult pour les solutions étendues.

M. Matsourewitch a envoyé une note sur l'*Etude des réactions*

des amines aromatiques avec la thiosemicarbazide; l'hydrazine-dicarbothioamide et ses dérivés.

Une note préliminaire a parue au *Bulletin*, 1925, t. **37**, p. 723. Les produits obtenus appartiennent à la série de la tétrazine. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 10 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. GIBERTON, HOSTATER, Pierre BELIN, Georges BEUNECHE, BRAUN, Paul DUBOST, Antoine GUICHARD, André HOFFMANN, Serge LAVORSKI, MARTERET, André SAUTREAU, Pierre SOUBEYRAN, PRANAL, O. KAUFFMANN-COSLA.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. R. LE GUYON, ingénieur-chimiste, 30, rue d'Auteuil, à Paris, présenté par MM. G. URBAIN et JAVILLIER.

Mlle BOUDOT, préparateur à l'Institut de Chimie appliquée, présentée par MM. P. CARRÉ et R. MARQUIS.

M. EUVALDO-DINIZ, professeur de chimie organique et biologique à la Faculté de médecine et de pharmacie, 15, rue Maréchal-Bitteucourt, à Bahia, Brésil, présenté par M. E. FOURNEAU et TOBIAS-NETTO.

M. BONNET, ingénieur-chimiste à la Société de la Soie artificielle à Villeurbanne (Rhône), présenté par MM. JEANCLAUDE et Ch. DUFRAISSE.

M. Jules LABARRE, pharmacien, licencié ès sciences, 19, boulevard Jourdan à Paris, présenté par MM. G. BERTRAND et de SAINT-RAT.

M. DIEMER, chef des Laboratoires d'analyses à la Pharmacie centrale de France, 21, rue des Nonnains-d'Hyères à Paris, présenté par MM. Ch. BUCHET et H. GILLET.

M. le Dr Abel SANCHEZ-DIAZ, professeur de l'Université de Buenos-Aires et de la Plata, 1183 ciudad Santa-Fé à Buenos-Aires, présenté par MM. VERNICKE et BERDOY.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Le livre d'or des Etablissements Kuhlmann.

Contribution à l'exploration comparée des deux reins, par le Dr Béraha.

Indicators, par I. M. Kolthoff (éditeurs : Chapman et Hall).

La constitution des nitrates et tartrates de bismuth, par B. Hepner et A. Likiernite.

La constitution des sous-nitrates de bismuth, par B. Hepner.

Etudes sur la radioactivité des eaux minérales, par l'Institut pharmaceutique de Varsovie.

Manual practic de chimie organica, par St. Minovici.

Etude de quelques transformations observées au cours de la calcination des sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium, thèse de M. L. Blanc.

Contribution à l'étude de la dissolution de l'aluminium et de ses alliages dans les acides, thèse de M. X. Vaché.

Contribution à l'étude des alliages ternaires, thèse de J. Valentin.

Un pli cacheté (n° 446) a été déposé par M. J. CAMPARDOU à la date du 7 décembre 1926.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue BEHLEMONT, survenue pendant les vacances.

Squalène et spinacène.

M. Emile ANDRÉ expose les résultats des recherches qu'il a poursuivies en collaboration avec M. Henri CANAL sur les carbures d'hydrogène fortement non saturés contenus dans les huiles de foie de Pélerin, Cetorhinus maximus (Günner), de Liche, Scymnorhinus Lichia (Müller et Heulé) et de Centrophore granuleux, Centrophorus granulosus (Müller et Heulé).

Les auteurs estiment que la formule globale du squalène, carbure hexaéthylénique auquel ou attribue la formule $C^{30}H^{50}$ (Tsujimoto, 1916; Heilbron, Kamm et Owens, 1926) ou $C^{29}H^{48}$ (Chapman, 1918 et 1923) n'est pas encore établie d'une manière certaine. Ils ont montré les premiers que les composés d'addition cristallisés que fournit le squalène avec l'acide bromhydrique et l'acide chlorhydrique, ne sont pas, comme on l'a dit, des espèces chimiques pures et qu'ils peuvent être dédoublés par cristallisation fractionnée en deux constituants, l'un de point de fusion plus bas soluble dans l'acétone à 50°, l'autre de point de fusion plus élevé fort peu soluble dans ce dissolvant. L'écart entre les points de fusion dépasse 30°, il est de l'ordre de grandeur de celui qui existe entre des isomères cis-trans (oléique ⟶ élaïdique, érucique ⟶ brassidique).

De nombreux dosages d'halogène ont montré que le composé le plus soluble contient un peu plus de brome ou de chlore que le composé le moins solùble; ce fait n'oblige cependant pas à conclure que l'on a affaire à des composés homologues; un carbure possédant 6 fonctions éthylène peut exister, si ces fonctions sont toutes de la forme -HC=CH- comportant l'isomérie cis-trans, sous 64 formes isomériques (2^6), le squelette carboné et l'emplacement des liaisons éthyléniques, restant sans changement. Il est raisonnable d'admettre : 1° que tous ces isomères ne fixent pas les hydracides aussi facilement les uns que les autres; 2° qu'il en est qui se dissocient plus facilement au contact des dissolvants.

Les auteurs estiment que la formule globale que l'on doit provisoirement adopter pour le squalène est celle que fournissent les

halohydrates les plus riches en chlore ou en brome, c'est-à-dire ($C^{28}H^{46}$). C'est bien à tort, pensent-ils, qu'on a admis comme un postulat que les produits cristallisés obtenus par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur le squalène sont chlorhydratés ou bromhydratés à bloc, des expériences récentes leur ont permis d'établir le contraire; ils émettent enfin l'hypothèse, basée encore sur des vérifications qui devront être renforcées, que le squalène, proche parent de la cholestérine peut avoir pour formule globale $C^{27}H^{44}$. Un mémoire détaillé a déjà paru en partie aux *Annales de l'Office national des Combustibles liquides* (3e livraison, 1re année. 1926), la suite en est actuellement à l'impression.

Sur une méthode de préparation des dicétones α à partir des cétones α.β-éthyléniques.

MM. Charles DUFRAISSE et Henri MOUREU font l'exposé d'une méthode de préparation des α-dicétones $R.CO.CO.CH^2.R'$ utilisant comme matière première facilement accessible des cétones α.β-éthyléniques $R.CO.CH{=}CH.R'$.

Pour effectuer ce passage ils ont essayé de généraliser les réactions qui, par une suite de transformations régulières dont ils ont isolé tous les termes intermédiaires, leur ont permis d'obtenir le phénylbenzylglyoxal $C^6H^5.CO.CO{=}CH^2.C^6H^5$ en partant de la benzalacétophénone $C^6H^5.CO.CH{=}CH.C^6H^5$.

Cette méthode peut être schématisée par la suite des réactions suivantes :

$$R\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}R' \xrightarrow{Rr^2} R\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}R'$$

$$\xrightarrow{-\,HBr} R\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}R' \xrightarrow{C^5H^{10}NH} R\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}R'$$

$$\xrightarrow{-\,HBr} R\text{-}CO\text{-}C\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}R' \xrightarrow{acides} R\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}R'$$

Le point caractéristique de la méthode est l'obtention d'un dérivé aminé (pipéridiné dans l'expérience ci-dessus) facilement hydrolysable. Suivant la nature de la cétone originelle on observe pour ces dérivés aminés certaines particularités qui seront décrites dans un prochain mémoire; mais le point important pour l'objet du présent travail est que le terme final est bien la dicétone α attendue.

Cette méthode implique la préparation des cétones α-bromées-α.β-éthyléniques $R.CO.CBr{=}CH.R'$, corps dont l'obtention est souvent difficile, parfois même impraticable (cétones vinylées). Les auteurs cherchant à éviter cette complication ont reconnu qu'en faisant réagir la pipéridine directement sur le dibromure, le processus de la réaction était sensiblement le même; on peut même se dispenser d'isoler aucun des termes des 5 réactions successives. La méthode ainsi simplifiée se réduit à une seule opération qui consiste à faire réagir successivement sur une cétone α.β-éthylénique le brome, la pipéridine et un acide : on obtient d'emblée la dicétone cherchée.

Cette méthode a été appliquée à 10 cétones α.β-éthyléniques de

types divers, tant de la série grasse que de la série aromatique. Les cétones α.β-éthyléniques dans lesquelles l'atome de carbone en γ par rapport au carbonyle est porteur d'hydrogène ne donnent les dicétones α qu'avec un rendement notablement plus faible que les autres, par suite de réactions accessoires qu'étudient les auteurs : ainsi l'éthylidène-acétophénone, $C^6H^5.CO.CH{=}CH.CH^3$, donne surtout de l'ω-pipéridino-acétophénone $C^6H^5.CO.CH^2.NC^5H^{10}$, par scission du terme intermédiaire aminé.

Pour les autres, le rendement en dicétone α, calculé à partir de la cétone α.β-éthylénique initiale, oscille entre 40 0/0 et 80 0/0 ce qui implique, pour chacun des stades de la transformation, un rendement oscillant entre 84 0/0 et 96 0/0. La méthode convient particulièrement bien aux cétones vinylées $R.CO.CH{=}CH^2$.

Les auteurs présentent quelques observations au sujet de l'énolisation des dicétones α.

a) Ils ont obtenu le méthylbenzylglyoxal $C^6H^5.CH^2.CO.CO.CH^3$ non seulement sous sa forme huileuse anciennement connue (Pechmann), mais aussi sous une forme cristallisée isomérique (F. 67-68°) qu'ils considèrent comme l'un des isomères stéréochimiques de la forme céto-énolique du méthylbenzylglyoxal $C^6H^5.CH{=}C(OH).CO.CH^3$.

b) Ils déduisent de leurs expériences que l'énolisation des dicétones α, même en l'absence de groupements électronégatifs, tels que des noyaux phényliques, est un phénomène plus général qu'on ne paraissait l'admettre jusqu'ici.

Dérivés des carbures érythréniques.

M. Ch. Prévost expose ce qui suit :

Dibromures éthyléniques. — Existent seulement en série acyclique.

$$R\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}R'$$

Ils s'obtiennent par fixation à froid du brome théorique sur les érythrèniques en solution dans le tétrachlorure de carbone, mais je ne puis préciser s'ils sont le produit primaire de la fixation ou le résultat de l'isomérisation du bromure $R\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$ primitivement formé.

Le dibromure *trans* prédomine toujours de beaucoup ; ce peut être un corps unique (l'érythrène), un racémique (méthylérythrène) ou un mélange de racémiques (diméthylérythrène), il est relativement aisé de l'isoler à peu près pur par de nombreuses distillations.

Quant aux bromures *cis*, toujours en quantité minime, et souillés des dérivés dibromés des carbures isomériques, je n'ai jamais réussi à les avoir à l'état pur, ils bouillent plus bas que les *trans*.

Diacétines. — Celles-ci résultent de l'action de l'acétate de soude en solution acétique et à chaud sur les dibromures.

Les acétines *trans* provenant des bromures *trans* sont faciles à isoler. Les acétines *cis* sont plus ɹres que les bromures *cis* correspondants, car les impuretés de ce bromure réagissent sur

l'acétate de soude d'une façon différente, ou n'agissent pas, c'est ainsi que la présence de :

$$R\text{-}CH\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^2(OCOCH^3)R'$$

et :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CBr\text{-}CH^2\text{-}R'$$

dans les produits de réaction de l'acétate de soude a permis de conclure à la présence d'allénique et d'acétylénique substitué dans le carbure qui m'a servi de matière première :

Glycols. $R\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}R'$

J'ai préparé les *cis* et *trans* dans le cas des diacétines en C^5 :

$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$ *cis* et *trans*.

et les *trans* seulement dans deux autres cas.

Il y transbromuration des *cis* et cisbromuration des *trans* :

Dioxydes α.

$$\begin{array}{c}R\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CH\text{—}CH\text{-}R' \\ \;\;\diagdown\!\diagup \qquad \diagdown\!\diagup \\ O \qquad\quad O\end{array}$$

Résultent de l'action de la potasse sèche sur les bromhydrines

$$R\text{-}CHOH\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CHOH\text{-}R'$$

En C^5 j'ai séparé deux isomères correspondant à chacun des deux glycols, l'un et l'autre étaient d'ailleurs des mélanges de plusieurs dioxydes bouillant à des températures très voisines; l'hydratation du dioxyde provenant du glycol *cis* ne donne pas d'érythrite solide; l'hydratation de celui provenant du glycol *trans* donne plusieurs érythrites dont une solide :

$$\begin{array}{c}\quad\; OH \quad OH \\ CH^2OH\text{-}C\text{——}C\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \\ \quad\; H \qquad H\end{array} \qquad F.\ 109°,5.$$

Tétrabromures. — Ils s'obtiennent en saturant de brome les carbures érythréniques; dans tous les cas il se fait de nombreux isomères les uns solides les autres liquides. En C^6 j'ai isolé 4 tétrabromures solides :

l'inactif .... $$\begin{array}{c}\quad Br \quad Br \quad Br \quad Br \\ CH^3\text{-}C\text{——}C\text{——}C\text{——}C\text{-}CH^3 \\ \quad H \quad\; H \quad\; H \quad\; H\end{array}$$ F. 187° (corrigé)

l'inactif .... $$\begin{array}{c}\quad Br \quad H \quad H \quad Br \\ CH^3\text{-}C\text{——}C\text{——}C\text{——}C\text{-}CH^3 \\ \quad H \quad Br \quad Br \quad H\end{array}$$ F. 162,5 —

le racémique .. $CH^3-CHBr-CHBr-CHBr-CHBr-CH^3$ (?) F. 108,5 —

le racémique .. $H^3-CH^2-CHBr-CHBr-CHBr-CH^2Br$ F. 91,5 —

Bromoérythréniques. R-CH=CBr-CBr=CH-R′

S'obtiennent par l'action d'une quantité calculée de soude alcoolique diluée sur les tétrabromures.

Ces bromures sont très instables et se polymérisent rapidement, sans doute par autooxydation.

Diacétyléniques. R-C≡C-C≡C-R′

S'obtiennent avec les tétrabromures et un excès de potasse alcoolique.

Les diacétyléniques vrais se font avec de très mauvais rendements, les bisubstitués avec d'excellents rendements. Tous, sauf le diacétylène ne fixent que 4 atomes de brome, les tétrabromures étant sans doute :

R-CBr=CBr-CBr=CBr-R′

Le diacétylénique C^6H^5-C≡C-C≡C-CH^3, F. 22°,3, Eb. 128° sous 18 mm., a des propriétés optiques intéressantes.

Réfractions moléculaires. — Elles sont normales pour les glycols, les acétines, les bromoéthyléniques, les tétrabromures, les oxydes d'éthylène.

Les carbures érythréniques ont des exaltations comprises entre 1,2 et 2. Les carbures β diacétyléniques 1 unité environ en série acyclique.

C^6H^5C≡C-C≡C-CH^3 6 unités environ

Les dibromures éthyléniques ont des exaltations de 1,2 à 1,3, soit environ deux fois celle du bromure d'allyle et de ses homologues R-CH=CH-CH^2Br.

Sur la condensation des oximes avec les isosulfocyanates (Autoxydation des produits d'addition des oximes).

M. Delépine présente un travail de M. Gheorghiu relatif à la condensation des oximes avec les isosulfocyanates. Les aldoximes donnent des combinaisons fort peu stables dont on ne retrouve que des produits d'altération; une partie du soufre se sépare à l'état d'oxysulfure, mais on en retrouve aussi à l'état libre par suite d'une autoxydation partielle.

Les cétoximes devraient fournir une combinaison telle que (I) ; à sa place, on trouve la combinaison oxygénée (II).

$(CH^3)^2C=NOH + SC=NC^6H^5 = (CH^3)^2C=NO-CS-NHC^6H^5$ (I)

$(CH^3)^2C=NO-CO-NHC^6H^5$ (II)

La combinaison (II) est identique à celle que l'on obtiendrait avec l'isocyanate et l'oxime. M. Gheorghiu admet que la combinaison sulfurée subit une autoxydation du même ordre que celles observées sur d'autres composés sulfurés par M. Billeter et par M. Delépine.

Le résumé de son travail paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 NOVEMBRE 1926.

Présidence de M. SISLEY, *président*.

MM. A. LEULIER et L. PINET, au moyen de l'acide bromhydrique et de l'eau oxygénée ont préparé l'acide tribromo-2.4.6-métaoxybenzoïque, déjà obtenu antérieurement par Werner et divers autres chimistes.

Les auteurs ont utilisé la méthode d'halogénation décrite par l'un d'eux (Leulier, *Bull. Soc. chim.*, 1924-1926) et ont cherché à obtenir des dérivés monobromés, dibromés et tribromés. Sur l'acide métaoxybenzoïque fondant à 200°, ils ont fait agir des proportions calculées d'HBr à 65° Bé et un excès d'H^2O^2 à 12 volumes, dans le but de ne pas provoquer une décomposition de l'acide et d'obtenir un dégagement lent de brome. Quelles que fussent les précautions prises ils ont toujours obtenu le dérivé tribromé. Ce dernier répond à la formule $C^6H \begin{cases} Br^3 \\ COOH \\ OH \end{cases} + 1/2H^2O$, fond à 146-147° par chauffage progressif, et à 121° par fusion brusque.

Le meilleur rendement, soit 63 0/0 en produit pur de premier jet, a été obtenu en faisant agir sur 7 gr. d'acide pulvérisé 15 cc. d'HBr puis 300 cc. d'eau oxygénée à 12 vol. et en maintenant le contact pendant une quinzaine d'heures.

En augmentant la dose de l'acide les rendements sont très faibles et il se produit un dégagement de brome inutile.

La même méthode appliquée aux acides ortho et paraoxybenzoïques a donné des résultats différents qui feront l'objet d'une publication ultérieure.

Sur l'obtention des formes énoliques.

MM. GRIGNARD et BLANCHON ont préparé la forme énolique de la pulégone en partant de son dérivé monochloré éthylénique, qui constitue l'éther chlorhydrique de cette forme énolique. Ils ont obtenu ce dérivé chloré avec un bon rendement par action du PCl^5 sur la cétone. Cet éther, par les méthodes ordinaires de saponifica-

tion, ne peut donner que la pulégone. Ils l'ont transformé en éther acétique, dont l'hydrolyse directe par l'eau permet d'éviter l'influence des agents tautomérisants. Cette transformation a été effectuée, avec un assez bon rendement, en traitant le dérivé chloré précédent par CH^3COOK ou CH^3COOAg en milieu alcool-éther.

L'énol obtenu a pour constantes :

$$Eb = 90^o \text{ sous } 12 \text{ mm.}$$
$$n_D^{12} = 1,48115$$
$$d_{12}^{4} = 0,9130$$
$$Rm\ldots \begin{cases} \text{Calculée : } 46,76 \\ \text{Trouvée : } 47,38 \end{cases}$$

Ces constantes ainsi que l'exaltation de Rm diffèrent très peu de celles trouvées par MM. Grignard et Savard en préparant ce même énol par une autre méthode. La pulégone employée ici n'avait d'ailleurs pas tout à fait les mêmes constantes que dans la première recherche.

Les auteurs ont contrôlé encore la pureté de cet énol par un dosage d'H actif, en utilisant la méthode de Zerevitinoff. Mais ils ont employé l'éther ordinaire comme solvant, en corrigeant les erreurs provenant de la tension de vapeur de cet éther, et de la solubilité des hydrocarbures de celui-ci, à la température de l'expérience.

Sur deux échantillons d'énol traités par C^2H^5MgBr, ils ont noté un dégagement gazeux, correspondant à :

1°.......... 98.05 0/0 de forme énolique
2°.......... 101,2 0/0 — —

Réduction du phénol sous pression réduite.

MM. Grignard et G. Mingasson ont entrepris leurs recherches après les travaux de MM. Vavon et Détrié (1922) et Vavon et Berton (1924), qui avaient signalé les premiers que la cyclohexanone représentait le terme intermédiaire par lequel passait le phénol avant de donner naissance au cyclohexanol.

Ils ont cherché, par l'emploi du vide, à limiter la réduction à cette première phase, de façon à obtenir uniquement de la cyclohexanone.

Effectivement, ils ont obtenu cette dernière avec un rendement théorique, mais ils sont arrivés à un équilibre, et n'ont pu dépasser 20 0/0 de phénol réduit, sans avoir production immédiate de cyclohexanol.

Ces auteurs ont opéré sur du nickel réduit, à la température de 150° et sous 18 millimètres. Quatre parties de phénol étaient mises en solution dans une partie de cyclohexanol. Les conditions expérimentales (pression et température) sont limitées par la dissociation du cyclohexanol, qui commence, sous chaque pression, à une température bien déterminée.

Il est bien démontré, dès lors, que la réduction du phénol en cyclohexanol se fait en deux phases successives :

1°......... Phénol → Cyclohexanone
2°. Cyclohexanone → Cyclohexanol

puisqu'ils ont pu l'arrêter à la première phase.

Ils n'ont pas constaté la lormation de cyclohexane comme par la méthode au noir de platine.

D'après ce mécanisme, la cyclohexanone doit être envisagée comme un produit de réduction incomplète du phénol.

Les auteurs ont pensé qu'elle provenait ainsi de la tautomérisation du tétrahydrophénol, ou cyclohexanone-énol, et ils ont trouvé, en elfet, que par leur méthode c'était bien sons cette forme que la cyclohexanone prenait naissance.

Cet énol est d'ailleurs peu stable. Il passe à la forme cétonique au bout d'un mois. Jusqu'à présent les auteurs n'ont pu l'isoler qu'à l'état d'éther acétique qui a pour constantes physiques ·

Eb = 75°-77° sous 17 mm.
$\alpha_D^{15} = 42°40'$
$n_{15}^D = 1,47324$
$d^{15} = 1,0237$
Rm... { Calculée : 38,297 ; Trouvée : 38,37 }

Sur une nouvelle méthode de bromuration et d'iodurution des composés organiques.

M. Grignard présente une réclamation de priorité : sous le titre ci-dessus, E. Smaczynski a publié récemment (*D. ch. G.*, 1926, p. 710) et d'une manière très sommaire une méthode qui permet (?) l'ntilisation complète du brome ou de l'iode, en déplaçant ces halogènes de leurs combinaisons alcalines par un courant de chlore. L'auteur cite, comme exemples de l'application de cette méthode, la préparation du bromure et de l'iodure de cyanogène, sans indiquer les rendements.

Or, c'est précisément la méthode que V. Grignard et P. Crouzier ont étudiée pendant la guerre et décrite en 1921 (*Bull.*, 1921, p. 214), pour la préparation des mêmes corps et qui leur a donné des rendements de 89 et 91 0/0.

Quant à l'application de cette méthode aux molécules organiques, en général, il faut, comme l'ont remarqué les auteurs, pour obtenir de bons résultats, que la vitesse de chloruration soit très inférieure à celle de bromuration et d'ioduration.

En particulier, Grignard et Crouzier essayèrent, dès 1916, de préparer de cette manière la bromacétone, mais ils ne purent l'obtenir que mélangée d'une forte proportion de chloracétone.

MÉMOIRES PRESENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Note sur le rôle que peut jouer le rayonnément dans la combustion en vase clos des poudres colloïdales; par M. H. MURAOUR.

(22.11.1926.)

Dans de précédentes notes (*Bull. Soc. chim.*, t. **39** (1926), pages 841, 846, 981, 1115) (1) nous avons formulé une théorie de la combustion en vase clos des poudres colloïdales basée sur les hypothèses suivantes :

a) Il existe pour chaque molécule explosive une température de décomposition bien déterminée, indépendante de la pression. A cette température la molécule a reçu l'énergie nécessaire pour la mettre hors d'équilibre.

b) Dans la combustion en vase clos d'une poudre colloïdale l'énergie nécessaire pour décomposer la poudre est apportée par le choc des molécules gazeuses déjà dégagées, l'énergie apportée est donc proportionnelle à la pression.

Dans cette théorie nous admettons que l'énergie apportée par le rayonnement calorifique de la masse gazeuse est négligeable. C'est cette dernière hypothèse que nous nous proposons d'examiner aujourd'hui.

Nous nous placerons de suite dans l'hypothèse du rayonnement maximum et nous admettrons que le pouvoir rayonnant du gaz est égal à celui du corps noir. Les gaz produits par la combustion des poudres colloïdales ordinaires tenant toujours en suspension de fines particules de carbone cette hypothèse ne doit pas d'ailleurs être très éloignée de la réalité (2).

Enfin nous admettrons que la surface qui reçoit la radiation possède le pouvoir absorbant du corps noir et que sa température peut être négligée.

Dans ces conditions nous pouvons calculer l'énergie rayonnée à l'aide de la formule de Stefan Boltzmann :

$$E = 4,9\left(\frac{T}{100}\right)^4 \text{ kgr. cal. par mq. et par heure}$$

qui nous donne l'énergie rayonnée en grandes calories par mq. et

(1) Page 845 lire : l'aire totale doit être proportionnelle au lieu de « inversement proportionnelle », p. 1116, 15e ligne, lire $K_1 = 204.8$ au lieu de 284.8.

(2) En ce qui concerne les poudres à très forte teneur en nitroglycérine la présence de particules de carbone dans les produits de la combustion ne peut guère être admise, par contre la température des gaz est très élevée. Le cas de ces poudres sera ultérieurement examiné.

par heure. Nous admettons que la température absolue des gaz est de 2860° (température des produits de la combustion d'une poudre normale sans dissolvant. (Echantillon 32 précédemment étudié.) Dans ces conditions l'énergie rayonnée est égale à :

$$4,9(28,6)^4 = 3\,279\,000 \text{ kgr. cal. par mq. et par heure}$$

soit en petites calories par cmq. et par milliseconde :

$$0,0911$$

Il nous reste à comparer l'énergie ainsi rayonnée à l'énergie réellement cédée par les gaz.

Nous effectuerons ce calcul par deux voies différentes :

A) en calculant l'énergie cédée par les gaz à la poudre pour la décomposer.

B) en calculant l'énergie cédée par les gaz à une paroi métallique froide.

A.

Considérons la surface de la poudre pendant la durée de la comtion, cette surface, qui se renouvelle constamment, ne peut à aucun moment atteindre une température supérieure à la température de décomposition de la poudre, car à ce moment les molécules qui la constituent se transforment en produits gazeux. Vis-à-vis de la température des gaz cette température (environ 250°) est négligeable et, bien que cette comparaison puisse paraître un peu hardie, la surface de la poudre en combustion peut être considérée comme une paroi froide vis-à-vis des gaz portés à une température de 2860° absol.

Il nous est possible de calculer le *n/b* de calories cédées à cette paroi froide pendant la durée de la combustion.

Prenons par exemple une expérience effectuée dans une bombe type Krupp avec une poudre tubulaire du type sans dissolvant (échantillon 32 SL, 1925) (1), diam. ext. 8^{mm},6, diam. intér. 3^{mm},7, durée de la combustion 30 millisecondes. Pression max. 2450 kgr. L'épaisseur de la poudre étant de 2^{mm},45 le volume de poudre à décomposer pour 1 cmq. de la surface est de 0^{cmc},345, soit, la densité étant voisine de 1,61, un poids de 0,4018.

Si nous adoptons comme température de décomposition 250° (2) et comme chaleur spécifique de la poudre 0,35, la quantité de chaleur à fournir aux 0,4018 de poudre supposée à 20° sera de 32, 34 petites calories.

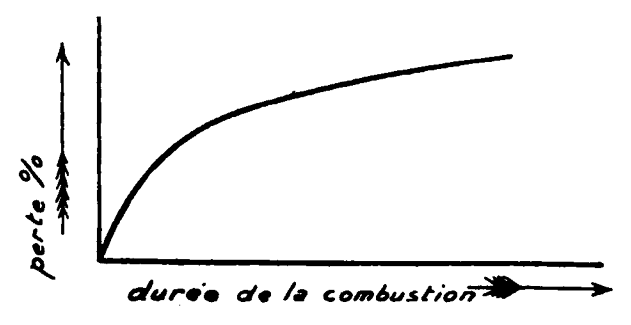
B.

Nous pouvons calculer l'énergie que les gaz peuvent céder à une paroi froide par une autre voie. En brûlant une poudre à la même

(1) Pour la composition de cette poudre voir plus loin.

(2) Température de décomposition déterminée indirectement par la méthode décrite au *Bulletin*, 1926, t. 39, p. 846. Variation de la vivacité de combustion sous l'influence d'une élévation de température.

densité de chargement dans deux bombes possédant des surfaces de refroidissement différentes nous pouvons déduire de la différence de pression observée le nombre ds calories cédées, pendant la durée de la combustion, à 1 cmq. de la paroi et comparer la valeur ainsi calculée à la valeur obtenue par la méthode *a*). Mais ici se présente une difficulté. Nous avons antérieurement montré que la perte de pression par les parois n'est nullement proportionnelle au temps (1). En portant en abscisses la durée de combustion et en ordonnées la chute de pression 0/0 la courbe a l'allure de celle de la figure.



L'allure caractéristique de cette courbe ne peut être convenablement expliquée par une influence de l'échauffement des parois de la bombe. Pour expliquer la forme de cette courbe et aussi certains résultats d'expériences sur lesquels nous reviendrons, nous avons été amené à modifier légèrement la théorie du refroidissement par les parois que nous avons antérieurement formulée. Nous avions admis que la perte par refroidissement était proportionnelle au *n/b* de chocs des molécules, c'est-à-dire proportionnelle à l'aire de la courbe pression-temps et, en considérant comme négligeable la température de la paroi froide, proportionnelle au *n/b* des calories Q contenues dans les produits de la combustion de la poudre (*n/b* de calories calculé naturellement en prenant pour base la composition gazeuse au moment du maximum de pression et non la composition après refroidissement). Il nous paraît aujourd'hui très probable qu'une autre cause joue en outre, un rôle important dans les phénomènes observés, la turbulence des gaz. Cette turbulence sera naturellement d'autant plus grande que la durée de combustion de la poudre sera plus courte (2). L'influence de la turbulence

(1) Voir *Mémorial des poudres*, t. 20, fasc. 3, et *Mémorial de l'artillerie française*, 1925, t. 4, 2e fasc., p. 460. La non-proportionnalité de la perte au temps a été ultérieurement confirmée par les expériences de Burlot effectuées sur des poudres à très forte teneur en nitroglycérine. (*Mémorial des poudres*, 1924, t. 21, p. 426.)

(2) Elle variera donc avec l'épaisseur de la poudre et, pour une même poudre, avec la densité de chargement. La turbulence doit dépendre non seulement de la durée de combustion mais aussi, pour une même durée de combustion et différents types de poudre, être d'autant plus grande que la surface d'émission de la poudre est plus

a été observée depuis longtemps dans les études effectuées en vue de déterminer le n/b des calories cédées aux parois par des gaz ou liquides chauffés, elle a évidemment son origine dans l'existence d'nne couche de transition adhérente aux parois, couche dont l'épaisseur doit diminuer lorsque la turbulence augmente. *Il est bien évident que cette couche de transition n'existe pas dans le cas, examiné en a), d'un brin de poudre en combustion.* Ici les gaz à haute température sont en contact direct avec la surface de la poudre non encore portée à sa température de décomposition. Si nous voulons comparer la quantité d'énergie apportée par les gaz à la poudre à la quantité d'énergie cédée par ces mêmes gaz à une paroi métallique froide nous devons utiliser des expériences exécutées avec des poudres extrêmement vives pour lesquelles nous pouvons admettre, la turbulence étant maximum, que l'épaisseur de la couche de transition entre les gaz et la paroi métallique de la bombe est très faible ou même nulle.

Nous effectuerons le calcul en prenant pour base non la durée de combustion mais l'aire de la courbe pression-temps.

Les essais ont été effectués à la densité de chargement de 0,2 dans une bombe de 150 cmc. le rapport $\frac{\text{surface bombe}}{\text{poids de poudre}}$ étant de 6,998 et dans la même bombe avec addition de plaques de refroidissement, le rapport $\frac{\text{surface bombe}}{\text{poids de poudre}}$ étant dans ce dernier cas de 17,875.

Nous avons utilisé deux poudres vives, un BFAm et un BM^2D court.

Voici les résultats des essais exécutés.

Expériences avec le BFAm. — 1[re] série d'essais à $\Delta = 0,2$ dans la bombe de 150 cmc. sans plaque. Pressions enregistrées : 2233-2208-2170-2187 moyenne 2199 kgr. (table de tarage statique M) soit une pression corrigée (table piston libre Burlot) (1) : 2475 kgr.

2[e] série d'essais dans la bombe avec plaque de refroidissement $\Delta = 0,2$.

Pressions enregistrées : 2128-2095-2132-2087 moyenne 2110 (table M) soit en pression corrigée (table piston libre Burlot) : 2366 kgr. :

Chute de pression : 2475 — 2366 = 109 kgr.

Expériences avec le BM^2D court. — 1[re] série dans la bombe de 150 cmc. sans plaque $\Delta = 0,2$. Pressions enregistrées : 2250-2178-2214, moy. 2215 (table M) soit en pression corrigée (table piston libre Burlot) : 2490 kgr.

petite. On se rendra compte du degré de turbulence que doivent atteindre les gaz en observant que 30 gr. de poudre vive brûlés dans la bombe de 150 dégagent environ 24 litres de gaz mesurés à 0 et 760 mm. soit environ 240 litres de gaz chauds en un temps voisin de 4 milliseconde, ce qui représente une vitesse *moyenne* de dégagement de 60 mc. à la seconde. Vers la fin de la combustion la vitesse de dégagement est naturellement beaucoup plus grande.

(1) Voir Burlot, *Mémorial des poudres*, 1923, t. 20, p. 225.

2e série d'essais dans la bombe de 150 cmc. avec plaque de refroidissement $\Delta = 0{,}2$. Pressions enregistrées : 2083-2091-2053, moy. 2076 (table M) soit une pression corrigée (table piston libre Burlot) : 2322 kgr. :

Chute de pression : 2490 — 2322 = 168 kgr.

L'aire de la courbe pression-temps a été trouvé égale à 2,38 kgr. cmq. sec. pour le BF et à 3,56 kgr. cmq. sec pour le BM². En admettant pour ces poudres très vives la proportionnalité entre l'aire de la courbe pression-temps et la perte par les parois, la perte pour le BM², calculée à partir de la perte observée pour le BF, aurait dû être de :

$$\frac{109 \times 3{,}56}{2{,}38} = 163 \text{ kgr.}$$

au lieu de 168 kgr. observé. La proportionnalité entre la perte par les parois et l'aire de la courbe paraît donc se vérifier pour ces poudres très vives.

Les résultats obtenus nous conduisent pour le BF à une pression absolue corrigée de l'influence du refroidissement de 2545 kgr., pour le BM² à une pression absolue corrigée du refroidissement de 2595 kgr.

Les pressions observées dans la bombe de 150 étant respectivement de 2475 et 2490 kgr., la perte sur la pression absolue due à l'influence du refroidissement par les parois est de :

2,75 0/0 pour le BF ; 4,04 0/0 pour le BM²

ce qui correspond à une perte sur les calories d'environ :

3,71 0/0 pour le BF ; 5,45 0/0 pour le BM²

Beprenons maintenant la poudre déjà utilisée pour le calcul effectué en *a*). L'échantillon n° 32 1925 SL. Cette poudre a été tirée dans la bombe de 150 cmc. à la densité de chargement de 0,2. L'aire de la courbe pression-temps a été trouvée expérimentalement égale à 19,58 kgr. cmq. sec.

Si pour cette poudre la proportionnalité entre l'aire et la perte par les parois était applicable, c'est-à-dire si la turbulence des gaz était la même que pour le BF et le BM² et s'il n'y avait pas échauffement des parois la perte 0/0 sur les calories serait égale à :

$$\frac{3{,}71 \times 19{,}58}{2{,}38} = 30{,}52\ 0/0$$ d'après l'expérience exécutée avec le BF (1)

$$\frac{5{,}45 \times 19{,}58}{3{,}56} = 29{,}98\ 0/0$$ d'après l'expérience exécutée avec le BM² (1)

(1) Inutile de faire observer que par suite de la plus faible turbulence des gaz et de l'échauffement des parois la perte réelle est beaucoup moindre, elle est d'environ 6,35 0/0 sur la pression ou 8,57 0/0 sur les calories elle est donc 3,5 fois plus faible que celle calculée à partir des expériences exécutées avec le BF ou le BM².

En appliquant la méthode indiquée par le prof. Poppenberg (1) on trouve que cette poudre qui a la composition suivante :

Coton poudre (11,7 0/0 d'azole)	67,5 0/0
Nitroglycérine	27,4
Centralite (diéthyldiphénylurée symétr.)	5

donne, au moment du maximum de pression, un mélange gazeux ayant pour composition :

$$1{,}901\ CO; \quad 0{,}849\ H^2O; \quad 0{,}393\ CO^2; \quad 0{,}684\ H^2$$

cette composition des gaz correspond à un dégagemeat de chaleur de 810 kgr. cal. par kilog. à volume constant. La perte par les parois pour 1 kgr. de poudre serait donc de :

$$\frac{31 \times 810}{100} = 251 \text{ kgr. cal.}$$

La charge dans la bombe à $\Delta = 0{,}2$ étant de $29^{gr},266$ le n/b des calories cédées dans ces conditions serait de :

$$\frac{251 \times 29{,}266}{1000} = 7{,}346 \text{ kgr. cal.}$$

pour une surface intérieure de la bombe de 204 cmq. 5 soit pour un cmq. $\frac{7{,}346}{204{,}5} = 0{,}03592$ kgr. cal. ou en petites calories 35,92 gr. calor. par cmq.

Le calcul effectué en *a*) nous a conduit à la valeur :

32,34 gr. cal. par cmq.

Etant donné le manque de précision des mesures, une coïncidence aussi parfaite est évidemment fortuite mais il ne résulte pas moins des calculs précédents et ce point est très important, *que le n/b des calories cédées par les gaz à un cmq. de la poudre en combustion est du même ordre de grandeur, sinon identique, au n/b des calories*

(1) Voir Cranz. *Lehrbuch der Ballistik*, 1926, 2e volume, p. 6. Le calcul s'effectue en partant de la constante du gaz à l'eau $\frac{(H^2O)\ (CO)}{(CO^2)\ (H^2)} = K$. K étant pris égal à 6. Des travaux du prof. Poppenberg confirmés en ce qui concerne l'absence de méthane par nos propres expériences (*C. R.*, t. 168, p. 995, détail des expériences dans *Traité des effets des explosifs* de Gossot et Liouville, t. 1, Imprimerie nationale, 1919) il résulte que la composition des produits de la combustion d'une poudre est, au moment du maximum de pression, la même pour toutes les densités de chargement. *La composition gazeuse reste également constante pendant toute la durée de combustion* contrairement à l'affirmation que l'on retrouve dans tous les ouvrages classiques. *La température des gaz reste donc constante pendant toute la durée de la combustion d'une poudre.*

cédées par ces gaz à un cmq. d'une paroi métallique froide, si dans ce dernier cas, la turbulence des gaz est assez grande pour réduire au minimum ou peut-être même faire disparaître complètement la couche gazeuse de transition qui adhère à la paroi métallique.

Fraction de l'énergie apportée par le rayonnement.

Les 2 modes de calcul nous ont conduit en *a*) et *b*) approximativement à la même valeur (32 et 35 calories cédées par les gaz par cmq.).

Recherchons la fraction de cette énergie qui peut être apportée par rayonnement. Dans l'expérience exécutée avec la poudre n° 32 à $\Delta = 0,2$ la durée de combustion a été d'environ 30 milliseconde. Nous avons vu que les gaz pouvaient au maximum rayonner par cmq. et par milliseconde 0,0911 gr. calor.

En 30 millisecondes l'énergie rayonnée sera donc égale à 2,73 gr. calor., soit *8,53 0/0 de l'énergie nécessaire pour décomposer 1 cmq. de la poudre sur toute son épaisseur.*

On voit que l'énergie doit être apportée dans la proportion d'environ 91 0/0 par le choc des molécules gazeuses et que l'apport par rayonnement, même en donnant aux gaz le pouvoir rayonnant du corps noir, ne peut être que très faible (1).

Nous pouvons vérifier l'exactitude de cette conclusion en comparant la valeur de l'intégrale de la courbe pression-temps entre le début de la combustion et le maximum de pression pour différentes densités de chargement.

D'après la théorie que nous avons formulée l'aire de la courbe pression-temps, qui est proportionnelle à l'énergie cédée à 1 cmq. de la poudre pour la porter sur toute son épaisseur à sa température de décomposition, doit rester constante à toute densité de chargement. Il n'en sera plus de même si l'apport d'énergie par rayonnement atteint une valeur notable. A faible densité de chargement la

(1) Nous croyons utile de faire remarquer que cette conclusion n'est exacte pour toutes les poudres, qu'en ce qui concerne l'énergie cédée à la surface de la poudre en combustion. En ce qui concerne l'apport d'énergie à la paroi elle n'est exacte que pour les poudres vives Pour les poudres lentes l'apport d'énergie par rayonnement, proportionnel au temps et évidemment indépendant de la turbulence, peut atteindre des valeurs notables tout au moins si nous adoptons pour les gaz le pouvoir rayonnant et pour les parois, que nous supposons froides, le pouvoir absorbant du corps noir. Dans le cas de la poudre n° 32 tirée à la densité de 0,2 l'apport de calories par cmq de la paroi métallique déduit de la perte de pression a été trouvé de 10,90 gr. cal. L'énergie rayonnée en 30 milliseconde étant de 2,73 gr. cal. l'apport par rayonnement pourrait atteindre, avec les hypothèses formulées plus haut. 25 0/0 de l'énergie cédée à la paroi.

Pour des poudres plus lentes cette proportion pourrait devenir encore plus importante. A noter cependant que les parois d'acier poli de la bombe ne doivent pas avoir un coefficient d'absorption supérieur à 0,8 et que d'autre part ces parois doivent s'échauffer. La valeur de l'apport par rayonnement est donc certainement plus faible que celle calculée ci-dessus.

durée de combustion étant plus grande l'apport par rayonnement sera plus grand, on devra donc observer une réduction de l'aire pour les faibles densités de chargement. Or, dans une série d'expériences exécutées dans une bombe type Krupp avec une poudre tubulaire dn type sans dissolvant ayant pour dimensions : diam. ext. 8,8, diam. intérieur 4,5 on a trouvé :

Pression max.	$\int pdt$
1380 kgr.	15,00
2230 —	15,00
2740 —	15,25
2960 —	15,55
2960 —	15,65

La différence observée est faible et dépasse à peine la limite des erreurs d'expérience. En l'attribuant à l'influence du rayonnement elle conduirait à adopter un apport du rayonnement par cmq. et par milliseconde d'environ 0,08, c'est-à-dire voisin de la valeur 0,0911 déduite de nos calculs. Si cet accord ne peut être considéré comme une démonstration, il montre en tout cas que l'apport d'énergie par rayonnement ne peut être que faible (1). Les conclusions que nous avons formulées se trouvent ainsi vérifiées.

Note annexe.
Energie cédée par les gaz à pression constante.

D'après l'expérience exécutée dans la bombe type Krupp la durée de combustion de la poudre n° 32 à $\Delta = 0,2$ a été de 30 millisecondes. Les 32 calories cédées par cmq. à la surface de la poudre ont donc été cédées en 30 millisecondes, la pression s'élevant de 0 à 2150 kgr. L'aire de la courbe pression-temps étant de 19,6 kgr. cmq. sec. et la surface du rectangle égale à :

$$2450 \times 30 = 73\,500 \text{ kgr. cmq. millisecondes}$$
$$\text{ou } 73,5 \text{ kgr. cmq. sec.}$$

L'énergie cédée en 30 millisecondes serait, si les gaz se trouvaient sous une pression constante de 2350 kgr., égale à :

$$\frac{32 \times 73,5}{19,6} = 120$$

$$\text{Soit par milliseconde } \frac{120}{30} = 4,0 \text{ gr. cal.}$$

Nous arrivons donc à cette conclusion qu'un mélange gazeux

(1) Il est important de noter qu'au début de la combustion dans la région des faibles pressions, où l'apport par convection est faible, la fraction de l'énergie apportée par le rayonnement n'est probablement plus négligeable. Ce point sera ultérieurement examiné.

ayant la composition des gaz dégagés par la poudre n° 32 c'est-à-dire :

$$0,393\ CO^2;\quad 0,849\ H^2O;\quad 1,901\ CO;\quad 0,684\ H^2$$

sous une pression constante de 2450 kgr. et à une température abs. de 2860° peuvent, *si la turbulence est suffisante*, céder à un cmq. d'une paroi froide environ 4 gr. cal. par millième de seconde, cette énergie étant presque exclusivement cédée par le choc des molécules puisque l'apport par rayonnement n'est égal, au maximum, qu'à 0,091 par milliseconde :

soit 2,27 0/0 de l'énergie transmise

On sait que dans l'industrie on utilise, pour le calcul du *n/b* des calories cédées aux parois par les gaz ou les liquides, le coefficient de transmission thermique qui s'exprime en kgr. mq. heure degré.

Les 4 gr. cal. par cmq. et par milliseconde correspondent à 144000000 kgr. cal. par heure et par mq. la température du gaz étant de 2587°.

En calculant pour une différence de 1° nous obtenons un coefficient de transmission thermique égal à 55660.

Les valeurs les plus élevées du coefficient de transmission thermique observées jusqu'ici ont été obtenues en expérimentant avec de la vapeur d'eau se condensant à la surface de parois froides, elles varient de 7000 à 12000. Les valeurs observées à la bombe sont donc environ 5 fois plus élevées. En une seconde l'énergie cédée à une surface de 1 mq. par les gaz à pression et à température constante pourrait porter, de 0° à 100°, 400 kgr. d'eau.

Il est important de noter que ces valeurs élevées du coefficient de transmission thermique ne correspondent en rien au refroidissement observé après le maximum de pression. La chute de pression après le maximum est au contraire relativement très lente, soit parce que la paroi s'est échauffée, soit parce que la turbulence des gaz a disparu soit par suite de réactions secondaires. De l'allure de la courbe de refroidissement *après* le maximum de pression il est donc impossible de déduire la correction de refroidissement à apporter à la pression maximum.

N° 2. — Sur les alliages magnésium-argent; par P. LAFFITTE.

(14.12.1926.)

En 1909, MM. Lebeau et Bossuet (1) ont étudié les alliages du magnésium avec le silicium en éliminant le magnésium de ces alliages à l'état de combinaison organo-magnésienne. Ils ont pu ainsi isoler le siliciure de magnésium $SiMg^2$ qui n'est pas attaqué par l'iodure d'éthyle et l'éther anhydres. J'ai étudié le système magnésium-argent en utilisant la même réaction et en associant

(1) P. Lebeau et P. Bossuet, *Revue de Métallurgie*, 1909, t. 6, p. 273-278.

cette méthode purement chimique à la métallographie microscopique. Des recherches sont actuellement en cours pour étudier par le même procédé d'autres alliages de magnésium.

Le diagramme de solidification des alliages magnésium-argent a été déterminé par Zemczuznyj (1). Il comporte pour 48 0/0 d'argent, un eutectique formé de cristaux de magnésium et du composé Mg^3Ag, eutectique dont le point de fusion est 469° C. Pour 57 0/0 d'argent il y a à 492° un point de transition au delà duquel on a une solution solide du composé MgAg dans le magnésium. Enfin, au delà de 81 0/0 d'argent on peut avoir deux solutions solides d'argent et de MgAg avec eutectique à 756° pour 89,6 0/0 d'argent.

Je préparais ces alliages par fusion des deux métaux sous une couche de chlorure de potassium. Après examen métallographique l'échantillon était pulvérisé et séché, puis soumis à l'action de l'iodure d'éthyle et de l'éther anhydres dans une atmosphère d'azote. Une fois la réaction terminée, le résidu pulvérulent était séparé du réactif, puis il était dissous en solution azotique; enfin l'argent y était dosé à l'état de sulfocyanure. Dans ces conditions on constate que jusqu'à des teneurs en argent de 74,5 0/0 environ, il y a dissolution complète du magnésium. Mais alors que dans le cas des alliages magnésium-silicium le composé $SiMg^2$ n'est pas attaqué, dans le cas des alliages magnésium-argent les composés Mg^3Ag et MgAg sont décomposés, et dans tous les cas le résidu obtenu est de l'argent pur. Il en est ainsi quelle que soit la région du diagramme dans laquelle est pris l'alliage sur lequel on opère (pour des alliages contenant moins de 74,5 0/0 d'argent), que le magnésium s'y trouve à l'état libre ou à l'état combiné.

Jusqu'à la tenour de 57 0/0 d'argent, c'est-à-dire pour les alliages contenant soit des cristaux de magnésium pur, soit des cristaux du composé Mg^3Ag, sur fond d'eutectique Mg-Mg^3Ag, la réaction s'amorce instantanément d'elle-même à la température ordinaire. Mais elle est très lente. Ainsi pour des alliages contenant 0^{gr},3 à 0^{gr},4 de magnésium elle n'est terminée qu'après plusieurs jours. Dans le cas de ces alliages où l'argent provient, en totalité ou en partie (suivant que l'on se trouve en deçà ou en delà de la composition eutectique) de la décomposition de l'eutectique, cet argent doit être — après dissolution du magnésium — séparé du réactif par centrifugation.

Au delà de la teneur de 57 0/0 en argent, c'est-à-dire au delà du point de transition, la réaction s'amorce plus difficilement, et cela d'autant plus que l'alliage contient plus d'argent. Dans ce cas on doit chauffer pour amorcer la réaction. La séparation de l'argent de la liquenr a lieu dans ce cas très facilement par simple décantation, car l'argent ne provient plus des très fins cristaux de l'eutectique. D'autre part, ces alliages sont rapidement attaqués par l'eau et par conséquent par les réactifs métallographiques ordinaires. Ils sont de même également attaqués par l'eau contenant l'alumine eu suspeusion qui sert au polissage, de sorte que l'examen métallographique en est très difficile. Il en résulte encore que la dissolution

(1) S. F. Zemczuznyj, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1906, t. 49, p. 400-414.

de ces alliages dans l'iodure d'éthyle et l'éther anhydres doit avoir lieu aussitôt après leur préparation, car s'ils ont séjourné quelque temps à l'air la réaction n'a plus lieu.

La limite de 74,5 0/0 au delà de laquelle la réaction n'a plus lieu n'est qu'approximative. Elle peut varier légèrement avec la structure de l'alliage, car dans cette région du diagramme la solution solide de MgAg dans Mg est assez difficile à rendre homogène.

En résumé, par l'action de l'iodure d'éthyle et de l'éther anhydres sur les alliages de magnésium et d'argent on n'isole pas de composé de ces deux métaux, mais tout le magnésium contenu dans l'alliage, soit à l'état libre, soit à l'état combiné, se trouve dissous à l'état de combinaison organo-magnésienne, pour des alliages dont la teneur en argent ne dépasse pas 74,5 0/0.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie Générale.)

N° 3. — Sur le chlorure trichlorométhanesulfonique ; par MM. BATTEGAY et W. KERN.

(8.11.1926.)

Le chlorure trichlorométhanesulfonique (CCl^3SO^2Cl) désigné primitivement sous le nom de sulfite de chlorure de carbone, a été préparé et décrit en premier lieu par Berzélius et Marcet (1) (2) qui l'obtinrent par l'action du chlore humide sur du sulfure de carbone :

$$2CS^2 + 18Cl + 4H^2O = 2CCl^3SO^2Cl + S^2Cl^2 + 8HCl$$

Kolbe (3) en poursuivit l'étude et le transforma en acide trichlorométhanesulfonique qu'on obtient à l'état de sel K ou de Ba par le traitement à la potasse ou à la baryte. Il isola l'acide libre, en décomposant le sel de Ba ou de Pb par l'ac. H^2SO^4, dont l'excédent peut s'enlever par le $PbCO^3$ et celui du Pb par H^2S. Kolbe réalisa, d'autre part, au moyen d'hydrogène électrolytique, la déchloruration et l'hydrogénation progressives de cet acide qu'il put ramener à la substance mère, l'acide méthanesulfonique ($CH^3.SO^3H$). Il établit en même temps son rapport avec le chlorure trichlorométhanesulfonique (CCl^3SO^2Cl) qui se range de ce fait, sans aucun doute, dans la famille des acylhalogènes (4).

La nature chimique du CCl^3SO^2Cl est cependant douée de particularités qui l'en distinguent assez considérablement, particularités qui se traduisent notamment dans l'attitude vis-à-vis de l'eau, de l'alcool et des amines. Cette attitude a retenu notre attention à l'occasion d'une étude des acylhalogènes susceptibles de remplacer

(1) *Journ. chem. phys.* de Schweigger, 1813, t. 9, p, 298.

(2) *Ann. Chem.*, 1845, t. 54.

(3) GERHARDT l'appela chlorure de trichlorométhylsulfureux ; GERHARDT, *Traité de Chimie org.*, 1853, *t.* 1, p. 594.

(4) RATHKE prépara plus récemment le chlorure, par oxydation du perchlorméthylmercaptan avec de l'acide nitrique ($d = 1,62$), *Ann. Chem.*, 167,202 *D. ch. G.*, 1873, t. 3, p. 860 voir aussi KLASON, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, *p.* 2376 et D. R. P. 83.124 puis *loc. cit.* 28, Ref. 942 (1896).

certains chlorures arylsulfoniques utilisés dans la préparation industrielle d'arylsulfamides et d'arylsulfanilides (1).

Le chlorure trichlorométhanesulfonique, rappelons-le sommairement, est blanc et cristallin; il a une odeur caractéristique et pénétrante; il fond à 135° et bout à 170°. Il se volatilise facilement et se sublime à la manière du camphre en formant comme lui de superbes cristaux transparents et brillants. Il est insoluble dans l'eau comme tous les acylhalogènes et il y manifeste, d'autre part, une passivité qui est d'autant plus surprenante que lorsqu'on opère avec de l'eau chaude, en vase ouvert, le chlorure très facilement entraînable par la vapeur d'eau vient cristalliser inaltéré dans les parties froides de l'appareil de réaction. Le chlorure semble par conséquent échapper aux phénomènes d'hydratation habituels. Cette attitude ainsi qu'entre autres, le fait de se dissoudre dans l'alcool éthylique et de s'en séparer sans changement lorsqu'on ajoute de l'eau, contrastent avec l'activité typique des chlorures d'acides. On est particulièrement frappé de ce contraste lorsqu'on compare le CCl^3SO^2Cl avec son congénère le chlorure trichloroacétique CCl^3COCl, dont la réactivité, en général, et spécialement à l'hydratation et à l'estérification est nette. Nous reviendrons tantôt sur cette réactivité qui est toutefois différente de celle du chlorure d'acétyle non substitué. Nous voulons examiner tout d'abord l'action de l'eau et de l'alcool sur le CCl^3SO^2Cl.

Action de l'eau.

La passivité du CCl^3SO^2Cl vis-à-vis de l'eau est sans aucun doute remarquable. Elle ne répond cependant pas à ce degré d'inertie qui d'après Hantzsch (2) permettrait de séparer le chlorure inaltéré d'une « solution » dans l'eau bouillante. L'inertie du CCl^3SO^2Cl est même loin d'être rigoureuse, et les auteurs plus

(1) Il s'agit notamment du chlorure *p*-toluènesulfonique qui fut longtemps sous-produit abondant dans la fabrication de la saccharine et de ce fait une matière première très bon marché. Son utilisation de plus en plus variée et importante a rendu le produit plus difficilement accessible, et certains établissements ont été obligés pour cette raison d'en entreprendre la fabrication. Nous rappellerons, entre autres, l'utilisation dans la séparation des amines primaires, secondaires et tertiaires (*), dans la nitration des anilides (**), dans l'acylation de colorants azoïques, dans l'immunisation tinctoriale de la cellulose, dans la préparation de la toluènesulfamide comme substitut du camphre pour le celluloïde, puis dans l'obtention de la chloro-N-toluènesulfamide comme désinfectant et comme agent blanchissant et détersif, etc.

(*) Hinsberg, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 2963.

(**) D. R. P. 157.859, 164.130 *Fdl*, t. **8**, p. 104.

(2) *Ann. Chem.*, 1897, t. **296**, p. 86 : « Es scheidet sich z. B. aus der Lösung in siedendem Wasser unverändert ab, lässt sich aus kochendem Alkohol ohne Aenderung seines Schmelzpunktes von 136° umkrystallisieren. » Cette affirmation a été également reproduite par V. Meyer et P. Jacobson I. 1907, t. **1**, p. 332 : « Dieses ungewöhnliche beständige Chlorid... lässt sich im Gegensatz zu anderen Chloriden aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren... ».

anciens tels que Berzélius et Marcet (1), Kolbe (2), Mc Gowan (3) n'ont jamais été d'un avis différent.

Le CCl^3SO^2Cl est tout à fait insoluble dans l'eau et de ce fait on ne peut guère parler d'une solution aqueuse. Le produit inaltéré que l'on sépare au début de l'eau bouillante, n'est que la substance initiale qui a provisoirement échappé à l'altération relativement lente produite par l'eau.

La réaction entre l'eau et le chlorure a même déjà lieu à froid. On constate en effet que la liqueur froide et neutre au début, devient franchement acide après quelques heures (4).

L'allure de la réaction est peu rapide, surtout lorsqu'on la compare par exemple à celle du $CCl^3.COCl$. Elle apparaît cependant moins lente lorsqu'on la juge d'après la vitesse de l'hydratation exécutée, dans les mêmes conditions, avec le chlorure *p*-toluènesulfonique ($C^7H^7.SO^2Cl$) qui est plus paresseux encore (5).

La destruction du CCl^3SO^2Cl par l'eau est d'ailleurs intégrale. Elle explique la nécessité de passer par le sel de Ba pour aboutir à l'ac. $CCl^3.SO^3H$. Elle est mise facilement en évidence par l'action de l'eau bouillante au reflux.

Ces conditions qui transforment rapidement et quantitativement le chlorure *p* toluènesulfonique en ac. sulfonique correspondant, créent dans le cas du CCl^3SO^2Cl au début de l'ébullition un entraînement abondant par la vapeur d'eau. Cet entraînement produit des dépôts massifs de cristaux dans le tube réfrigérant. On les voit épouser la forme cylindrique du tube avant de retomber dans l'eau bouillante où ils finissent par se désagréger complètement pour fournir une liqueur incolore et transparente fortement acide. Elle contient presque exclusivement de l'ac. HCl et de l'ac. H^2SO^4.

A première vue on pourrait supposer la décomposition suivante :

$$CCl^3SO^2Cl + 3H^2O = 4HCl + H^2SO^4 + CO^2$$

mais l'examen attentif (6) démontre qu'elle est de nature plus com-

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

(3) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1884, t. 30, p. 284.

(4) $4^{gr},3410$ CCl^3SO^2Cl mélangés à 100 cc. H^2O donnent une liqueur neutre au début qui présente après 16 h. à 16-18° une acidité répondant à une transformrtion théorique de 2,21 0/0 de chlorure en ac. sulfonique.

(5) $19^{gr},246$ de p. $CH^3.C^6H^4.SO^2Cl$ mélangés à 200 cc. d'eau conduisent à une liqueur qui absorbe $0^{cc},4$ de NaOH *n*/1. Après 16 h. d'abandon à 16-18°, cette même liqueur présentait une acidité répondant à une hydratation de 0,396 0/0 de chlorure.

(6) En soumettant $4^{gr},2451$ CCl^3SO^2Cl à l'action de 200 cc. d'eau bouillante, au reflux, la désagrégation complète est atteinte après 1 h. 1/2 d'ébullition, par la disparition intégrale des cristaux. Il en résulte une liqueur incolore et limpide qui, portée à 250 cc., a été soumise aux investigations analytiques suivantes : 1° 100 cc. de la liqueur titrée à la NaOH *n*/1 en présence de phénolphtaléine en consomment $25^{cc},75$, soit pour les 250 cc. : $64^{cc},375$; 2° 50 cc. de la liqueur initiale (250 cc.) donnent avec $AgNO^3$ et HNO^3 $1^{gr},2758$ AgCl soit pour 250 cc. $6^{gr},3790$ AgCl répondant à $1^{gr},623$ HCl ou à $44^{cc},52$ NaOH *n*/1. Il reste,

plexe. L'ac. H^2SO^4 et l'ac. HCl dosés dans la liqueur de décomposition ne constituent qu'une partie du S et du Cl contenus dans le CCl^3SO^2Cl mis en œuvre. Nous avons trouvé que l'ac. H^2SO^4 ne représentait, par exemple, que 46,44 0/0 de ce S alors que les produits de distillation abandonnaient encore à l'eau distillée d'un flacon laveur approprié, au cours de la même expérience, de l'ac. SO^2 correspondant à 40 0/0 de S.

Les mêmes produits de distillation entraînent d'autre part de l'ac. CO^2 et du $CHCl^3$. Ils ont été identifiés, l'un avec de la $Ba(OH)^2$ et l'autre avec de l'aniline et de la potasse alcoolique.

Signalons enfin la constatation importante que la liqueur aqueuse bouillante contient au début de l'ac. trichlorométhane*sulfinique*. Des tâtes filtrées, donnent en effet très nettement les réactions de Lœw (1) avec de l'eau de Br et avec l'ac. HNO^3 et elles décolorent également une dissolution de $KMnO^4$. Le chlorure a donc été réduit et il a par conséquent agi en oxydant. Nous supposons que le mécanisme de l'action de l'eau se produit en plusieurs phases :

Elle fournit probablement en premier lieu de l'ac. SO^2 suivant un processus qui passe par les termes hypothétiques suivants :

$$CCl^3SO^2Cl \rightarrow CCl^3\text{-}SO^3H \rightarrow CCl^2\text{-}OH\text{-}SO^3H \rightarrow$$

$$CCl\text{-}(OH)^2\text{-}SO^3H \rightarrow C\begin{cases}{=}O \\ {-}SO^3H \\ {-}OH\end{cases} \rightarrow CO^2 + SO^2 + H^2O$$

L'ac. SO^2 formé est ensuite immédiatement *oxydé* par le CCl^3SO^2Cl

par conséquent une différence de (64,375-44,52) = 19,85 cc. NaOH $n/1$ pour l'ac. H^2SO^4. Cette déduction est confirmée une fois par; 3° l'essai où 50 cc. de la liqueur initiale sont chauffés au bain d'eau jusqu'à élimination intégrale de l'ac. HCl. La masse sirupeuse résiduaire, diluée avec de l'eau et titrée, consomme en effet 19cc,75 NaOH $n/1$, et ensuite par ; 4° la détermination gravimétrique des anions $SO^{4''}$ dans une partie aliquote de la liqueur obtenue sous 1° = 125cc,75. En employant 50 cc., on y sépare avec du $BaCl^2$:0gr,3360 $BaSO^4$ soit pour les 125cc,75 : 0gr,8450 $BaSO^4$ ou pour les 250 cc. de la liqueur initiale 2gr,1127 $BaSO^4$. Ils répondent à 0gr,8874 H^2SO^4 qui consommeraient 17cc,68 NaOH $n/1$. Cette valeur comparée à la moyenne des essais 2 et 3 qui est de 19cc,80 permet d'admettre qu'elle constitue presque exclusivement de l'ac. H^2SO^4 et que la liqueur de désagrégation ne contient que de l'ac. HCl et de l'ac. H^2SO^4. La quantité d'ac. HCl trouvé = 1gr,623 ne représente toutefois par rapport à la quantité de chlorure mise en œuvre qu'un peu plus de 2 at. de Cl, et il faut admettre que l'ac. HCl déficitaire s'est volatilisé avec les vapeurs d'eau:

1 CCl^3SO^2Cl :	1 HCl = 4,24	x ; x = 0gr,7099 HCl
1 CCl^3SO^2Cl :	2 HCl = 4,24	x ; x = 1gr,4196 HCl
mol.-gr. 218,07	mol.-gr. 36,46	

En ce qui concerne l'ac. H^2SO^4, la quantité trouvée ne représente aussi qu'une fraction c'est-à-dire 46,44 0/0 du S contenu dans le CCl^3SO^2Cl décomposé. Une partie du S s'est en effet dégagée à l'état de SO^2, dont 40 0/0 ont pu être recueillis dans un flacon laveur garni d'eau distillée froide.

(1) *Zeit. f. Chem.* (5), 1869, t. 12, p. 85.

en fournissant selon une réaction d'ailleurs bien établie (1) de l'ac. H^2SO^4 de l'ac. HCl et de l'ac. trichlorométhanesulfinique :

$$CCl^3SO^2Cl + SO^2 + 2H^2O = CCl^3SO^2H + H^2SO^4 + HCl$$

Cet ac. trichlorométhanesulfinique se décompose enfin à son tour et se scinde en $CHCl^3$ et ac. SO^2 :

$$CCl^3SO^2H = CHCl^3 + SO^2$$

L'altération du CCl^3SO^2Cl par l'eau est donc nettement établie et nous verrons que celle produite par l'alcool (C^2H^5OH) n'est pas moins manifeste.

Action de l'alcool.

L'altération du CCl^3SO^2Cl par l'alcool fut d'ailleurs déjà signalée par Carius (2) mais elle semble avoir été oubliée ou du moins sous-estimée, à la suite de l'affirmation précitée, faite par Hantzsch (3).

Carius relate la solubilité du chlorure à chaud dans l'alcool absolu et il fait remarquer que la dissolution est accompagnée d'un dégagement de petites quantités d'ac. HCl. La quantité de chlorure cristallisé qui se sépare au refroidissement de cet alcool diminue cependant avec chaque dissolution que l'on répète, en chauffant le même mélange. Le dégagement d'ac. HCl devient alors plus considérable et entraîne également de l'ac. SO^2.

Le même auteur traita le chlorure avec de l'alcool chaud en tube scellé et obtint alors du CCl^4 et du SO^2 à côté d'ac. CCl^3SO^3H et de C^2H^5Cl.

Carius réussit d'autre part à préparer avec de l'alcool isoamylique, par un chauffage prolongé, l'ester correspondant :

$$CCl^3SO^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Nous avons constaté qu'en chauffant le CCl^3SO^2Cl en solution d'alcool éthylique au reflux, on atteint facilement la phase finale, où une addition d'eau ne donne plus aucun précipité et où le chlorure est complètement décomposé.

La liqueur qui dégage de l'ac. HCl et du SO^2 est pour ainsi dire complètement exempte d'ac. H^2SO^4 mais renferme par contre d'abondantes quantités d'acétaldéhyde identifiable par l'odeur, par le $AgNO^3$ ammoniacal et par la fuchsine bisulfitée. On y trouve en outre, au début de l'ébullition, de l'ac. CCl^3SO^2H, qu'on décèle en ajoutant de l'eau de Br ou de l'ac. HNO^3 à la liqueur débarrassée préalablement par dilution aqueuse du CCl^3SO^2Cl inaltéré.

Les produits de distillation contiennent d'autre part du $CHCl^3$. Ces résultats permettent d'élucider les phénomènes dus à l'action désagrégeante de l'alcool. Ceux-ci se rapprochent, dans une certaine

(1) Kolbe, Loew, Mc Gowan, *loc. cit.*
(2) *Ann. Chem.*, t. 113, p. 36.
(3) *Ann. Chem.*, t. 111, p. 105, 107, voir également Berzélius et Marcet, *loc. cit.* et Mc Gowan, *loc. cit.*, p. 287.

mesure, de ceux que nous avons admis dans la décomposition aqueuse, notamment dans la phase où le chlorure exerce une action oxydante.

En milieu alcoolique, cette oxydation se fait aux dépens de l'aic., d'après l'équation suivante :

$$CCl^3SO^2Cl + C^2H^5OH = CCl^3SO^2H + CH^3COH + HCl$$

La formation d'ac. SO^2 et de $CHCl^3$ ainsi que l'absence d'ac. H^2SO^4 et la disparition de l'ac. trichlorométhanesulfinique dans la liqueur finale, permettent de conclure à la décomposition rapide de ce dernier en $CHCl^3$ et SO^2.

Résultats de l'action de l'eau et de l'alcool.

Ils démontrent que le CCl^3SO^2Cl est doué d'une réactivité particulière. Elle est caractérisée par sa lenteur et par le fait qu'elle ne conduit pas, comme pour les acylhalogènes habituels, dans les conditions courantes, à l'acide libre et à l'éther-sel. L'eau et l'alcool donnent il eu à des réactions plus ou moins complexes. Des phénomènes d'oxydation mis en évidence par la formation d'acide trichlorométhanesulfinique, y jouent un rôle important ou prépondérant.

La fonction acydylante habituelle du groupe SO^2Cl s'efface devant l'activité oxydante qui se manifeste plus nettement encore dans les réactions avec K^2SO^3, KCN, H^2S (en solution alcoolique) et NH^3 (1). Nous verrons plus loin qu'il en est de même dans le cas des amines primaires. Le pouvoir oxydant de la fonction SO^2Cl qui apparaît d'ailleurs dans tout chlorure d'ac. sulfonique lorsqu'il est réduit en ac. sulfinique par la poudre de zinc, présente cependant dans la molécule du CCl^3SO^2Cl une allure vraiment exceptionnelle. Elle va de pair avec l'immobilité inaccoutumée de l'atome de Cl dans la même fonction. immobilité qui a vraisemblablement son origine dans l'influence du voisinage des groupes CCl^3 et SO^2Cl.

Il suffit, en effet, de considérer du même point de vue, à l'hydratation, le chlorure de trichloracétyle ($CCl^3CO.Cl$) et de le comparer avec sa substance mère, le chlore d'acétyle ($CH^3CO.Cl$). Ce dernier réagit instantanément avec de l'eau froide et s'y dissout immédiatement en libérant les anions de Cl correspondants. Une addition de $AgNO^3$ les met aussitôt en évidence par un abondant précipité de AgCl. Le $CCl^3CO.Cl$ par contre versé dans l'eau froide, tombe au fond et ne se dissout que progressivement. La liqueur ne donne au début qu'un faible louche de AgCl. Elle finit, il est vrai, par hydrater complètement le chlorure qui se transforme en CCl^3COOH et HCl. La différence dans cette réaction simple et comparative, caractérise une influence qui ne peut être produite que par le groupe CCl^3 sur l'atome de chlore du radical chlorocarbonyle (CO.Cl) voisin.

En considérant d'autre part le parallélisme entre les ac. CCl^3SO^2H

(1) Kolbe, *loc. cit.*; Lœw, *loc. cit.*: Mc Gowan, *loc. cit* ; voir également Espenschied qui oxyde des amines tertiaires et des leucobases pour préparer des colorants; D. R. P. 14621 Fdl. t. 1, p. 68.

et $CCl^3.COOH$ qui se scindent facilement (1) comme les molécules similaires du chloral et de la trichloracétone, nous croyons devoir admettre que le radical CCl^3 est doué d'une capacité affinitaire analogue à celle qu'on attribue dans certains cas au radical du triphénylméthyle $(C^6H^5)\equiv C$ (2). Nous rappellerons dans cet ordre d'idées que le chlorure triphénylacétique $(C^6H^5)^3\equiv C.COCl$ et l'ac. correspondant $(C^6H^5)\equiv C.COOH$ sont comparables aux $CCl^3.CO.Cl$ et $CCl^3.COOH$ et par amplification aux CCl^3SO^2Cl et CCl^3SO^2H. L'atome de Cl dans le $(C^6H^5)^3\equiv C.COCl$ est remarquablement stable et l'ac. $(C^6H^5)^3\equiv C.COOH$ se scinde facilement en $(C^6H^5)\equiv CH$ et CO^2. On peut admettre que le voisinage direct des groupes $(C^6H^5)^3\equiv C$ et CCl^3. influe sur les liaisons affinitaires des groupes COOH, SO^2H, COCl, SO^2Cl, en communiquant à leur atome de C ou de S soit la facilité de se détacher sous forme de CO^2 ou de SO^2, soit l'affinité de fixer plus fortement l'atome de Cl dans les radicaux COCl et SO^2Cl.

Cette hypothèse nous paraît préférable à une autre théorie assez répandue (3) et qui impute les particularités de l'ac. CCl^3COOH par exemple, à la présence du grand nombre de substituants négatifs fixés sur le même atome de C. Jusqu'à quel point peut-on considérer l'atome de Cl comme un substituant négatif? Il suffit de signaler l'orientation qu'il exerce sur l'introduction d'un second groupe dans la substitution du chlorobenzène ou de mentionner l'ex. de l'ac. difluorochloroacétique qui, sous forme de sel d'Ag et contrairement aux acides $CCl^3.COOH$, CBr^3COOH et CJ^3COOH ne cède pas de CO^2, mais se transforme rapidement, d'après Swarts (4) en ac. oxalique. Nous rappellerons d'autre part les considérations de Werner sur la mobilité du triphénylméthyle dans le $(C^6H^5)^3\equiv C\text{-}Cl$, mobilité que certains auteurs voulaient attribuer également à la nature acide du groupe phényle (C^6H^5). Werner (5) réfuta cette conception en comparant le $(C^6H^5)^3\equiv C\text{-}Cl$ au $(C^6H^5\text{-}CO)^3\equiv C\text{-}Cl$ de nature certainement plus acide.

Le parallélisme entre les groupes trichlorométhyle et triphénylméthyle est toutefois loin d'être parfait. Nous avons ainsi en opposition, par exemple, à la stabilité de l'hexachloréthane, l'instabilité de l'hexaphényléthane, ensuite l'acidité très prononcée de l'ac. CCl^3COOH et la faible acidité de l'ac. triphénylacétique, etc.

L'influence de la capacité affinitaire des groupes CCl^3 et $C(C^6H^5)^3$ sur les atomes de C et de S voisins semble d'ailleurs être fonction de l'état de non-saturation de ces derniers. Elle intervient par exemple pour l'atome de C lorsqu'il supporte une liaison double (C=O). Elle n'apparaît par contre guère dans les molécules, où les

(1) $CCl^3SO^2H = CHCl^3 + SO^2$.
$CCl^3CO^2H = CHCl^3 + CO^2$.
$CCl^3.CO.H + KOH = CCl^3H + H.CO.OK$.
$CCl^3.CO.CH^3 + KOH = CCl^3H + CH^3.CO.OK$.

(2) J. SCHMIDLIN et HODGSON, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 438. — A. WERNER, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1278.

(3) V. MEYER et P. JACOBSON, 1913, t. **1**, 2e partie, p. 497.

(4) V. MEYER et P. JACOBSON, *loc. cit.*

(5) *Loc. cit.*

groupes $-CCl^3$ et $-C(C^6H^5)^3$ sont soudés à des atomes de C fixant trois atomes monovalents ou trois restes saturés monovalents. Nous devons en conclure que les particularités des molécules en question sont dues à un jeu d'influences mutuelles dépendant aussi bien des groupes $-CCl^3$ et $-C(C^6H^5)^3$ que du radical voisin.

Ce jeu très évident dans la molécule CCl^3SO^2Cl lorsqu'on la soumet à l'action de l'eau ou de l'alcool apparaît davantage encore dans les réactions suivantes :

Action des amines primaires.

Elle a été examinée :

a) *avec l'aniline.* — Lœw (1) avait déjà remarqué l'attitude surprenante du CCl^3SO^2Cl vis-à-vis de l'NH^3 et notamment l'impossibilité d'obtenir l'amide correspondante. Nous y reviendrons tantôt.

Hantzsch (1) en expérimentant d'autre part avec l'aniline ne put obtenir l'anilide, et il en attribua la cause à la stabilité extraordinaire du CCl^3SO^2Cl. Il s'en rapporte au travail de Mc Gowan (2) où cet auteur avait cependant décrit une trichlorométhanesulfanilide. Mc Gowan pensait l'avoir obtenue par l'action du CCl^3SO^2Cl sur l'aniline, en milieu d'alcool-éther ou de benzène, après avoir signalé qu'en opérant sans aucun diluant, la réaction était trop violente. Hantzsch conteste, au produit de Mc Gowan, la nature d'une anilide. Il le considère comme un sel d'aniline dont il présente la réaction acide et surtout la décomposition avec obtention d'aniline en traitant avec du Na^2CO^3 en solution aqueuse et froide.

La teneur en Cl dans le produit de Mc Gowan ne serait d'ailleurs que de 28,4 0/0 en opposition à 38,8 0/0 trouvé par Mc Gowan qui avait fait des analyses complètes concordant avec l'anilide : $CCl^3SO^2NHC^6H^5$. Hantzsch en conclut que le produit de Mc Gowan répond au dichlorométhanesulfonate d'aniline ($CHCl^2SO^2.O.NH^3C^6H^5$) avec une valeur théorique en chlore de 27,5 0/0.

Nos essais ont tout d'abord confirmé la réaction fort énergique qui se produit en mélangeant de l'aniline anhydre et du CCl^3SO^2Cl. Elle est facilement accompagnée d'un dégagement de SO^2. En employant cependant un fort excès d'aniline (8 fois la quantité théorique) la réaction est bien moins vive. Le mélange de 10gr,9 = 1/20 molg. CCl^3SO^2Cl et de 37gr,2 = 4/10 molg. $C^6H^5NH^2$, ne provoque qu'une élévation de température à 110°. La liqueur de réaction se colore en violet foncé et elle sépare après refroidissement un abondant précipité cristallin (10gr,5) constitué par deux substances différentes. On peut les séparer par dissolution dans l'éther acétique. Le résidu insoluble est du chlorhydrate d'aniline ($C^6H^5NH^3Cl$). La liqueur filtrée et additionnée de benzène abandonne (4 gr.) de petites paillettes solubles dans l'eau. Nous les purifions par redissolution et reprécipitation dans l'éther acétique jusqu'à disparition de toute réaction avec du $AgNO^3$ à froid. Le produit constitue alors de belles paillettes cristallines F. à 145°. Elles se dissolvent facilement dans l'eau et fournissent une liqueur qui rougit le tournesol et ne réagit qu'à chaud avec le $AgNO^3$. La

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*

dissolution aqueuse abandonne après addition de Na^2CO^3, déjà à froid, de l'aniline pour fournir, après extraction de celle-ci à l'éther, une liqueur qui réduit fortement le $KMnO^4$, et qui donne immédiatement, avec de l'eau de brome, un précipité insoluble de CCl^3SO^2Br (1). Ces deux réactions démontrent la présence d'ac. trichlorométhanesulfinique qui était évidemment salifié par l'aniline en donnant naissance au composé $CCl^3-SO^2NH^3C^6H^5$. Il forme avec de la NaOH de la carbylamine, sans doute à la suite d'une décomposition de l'acide CCl^3SO^2H en SO^2 et $CHCl^3$. Toutes les propriétés et les analyses suivantes, confirment la formation de trichlorométhanesulfinate d'aniline :

Analyse. — Subst., 0gr,2186; 10cc,2 N^2, T 16°,5; $p = 744$ mm. soit N 0/0, 5,38. — Calculé pour $C^7H^8O^2NSCl^3$: N 0/0, 5,08. — Subst., 0gr,1915; 8cc,9 N^2, T 18°; $p = 740$ mm. soit N 0/0, 5,33. — Calculé pour $C^7H^8O^2NSCl^3$: N 0/0, 5,08. — Subst., 0gr,1263, 0gr,1975 AgCl, soit Cl 0/0, 38,69. — Calculé pour $C^7H^8O^2NSCl^3$: Cl 0/0, 38,47. — Subst., 0gr,1263; 0gr,1055 $BaSO^4$, soit S 0/0, 11,48. — Calculé pour $C^7H^8O^2NSCl^3$: S 0/0, 11,60. — Subst., 0gr,1889; 0gr,1612 $BaSO^4$, soit S 0/0, 11,72. — Calculé pour $C^7H^8O^2NSCl^3$: S 0/0, 11,60.

Le trichlorométhauesulfinate d'aniline obtenu, présente une composition globale très rapprochée de l'anilide de Mc Gowan : $C^7H^6O^2NSCl^3$. Cette coïncidence peut en expliquer l'interprétation erronée. Les résultats d'analyse de Hantzsch qui en diffèrent ont sans doute leur origine dans la difficulté de séparer intégralement le chlorhydrate et le trichlorométhanesulfinate d'aniline, et répondent probablement à un mélange de ces deux sels.

La formation d'ac. trichlorométhanesulfinique sous-entend une oxydation qui n'a évidemment pu s'opérer qu'aux dépens de l'aniline. La liqueur de réaction en fournit d'ailleurs la preuve. Après filtration des cristaux, et après entraînement de l'aniline par la vapeur d'eau, nous y trouvons un résidu violet et résineux surmonté d'un liquide aqueux limpide et incolore. Ce dernier renferme du sel d'aniline et répand après addition d'une lessive de soude une forte odeur de carbylamine. Evaporé à sec, il conduit à une substance cristallisée, en trop petites quantités pour l'identifier (2).

(1) Lœw, *loc. cit.*

(2) Michler et Walder, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2174, en faisant réagir l'aniline et le CCl^3SO^2Cl, ont obtenu dans des conditions très similaires aux nôtres, un produit qu'ils appelèrent « carbotriphénylamine ». Vu la similitude du mode d'obtention, au début du moins, il importait d'établir si le sulfinate et la « carbotriphénylamine » se forment simultanément ou si l'un est le terme intermédiaire de l'autre. Nous avons pu vérifier l seconde hypothèse. Il se forme en effet en première phase toujours d'abord le sulfinate et le chlorhydrate d'aniline. Lorsqu'on soumet ensuite le sulfinate pendant quelque temps en présence d'un excès d'aniline à la température du B.-M., il y a résinification et décomposition partielle qui se traduit par un dégagement de SO^2. Cette décomposition s'accentue, en procédant d'après Michler et Walder, en milieu ammoniacal à une distillation par la vapeur d'eau. On constate alors une très forte odeur de carbylamine et la formation avec de très mauvais rendements de la soi-disant carbotriphénylamine $C.(NHC^6H^5)^3$: NC^6H^5 représentant soit de la triphénylguanidine soit de la diphénylamidine de l'ac. *p*-NH^2-benzoïque ; voir Weith *D.ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2674.

Le résidu violet est soluble dans l'alcool et présente tous les caractères d'une induline. Elle teint le coton en violet.

On obtient des résultats tout à fait similaires dans l'action du chlorure CCl^3SO^2Cl sur les toluidines.

b) *Avec la m-toluidine*, — La *m*-toluidine se prête particulièrement à la séparation d'un trichlorométhanesulfinate pur. On introduit en agitant énergiquement 10gr,9 de CCl^3SO^2Cl dans 42gr,8 de *m*-toluidine. Le mélange s'échauffe immédiatement à 70°. On l'abandonne jusqu'au lendemain et peut filtrer alors 8 gr. de cristaux qui constituent après deux recristallisatious dans l'éther acétique le trichlorométhanesulfinate de métatoluidine pur (3g,6). Il est fusible à 140°, soluble dans l'eau en donnant une liqueur à réaction acide qui abandonne la métatoluidine par l'action de Na^2CO^3 à froid. La NaOH à chaud conduit à l'isonitrile, en décomposant vraisemblablement l'ac. trichlorométhanesulfinique en SO^2 et $CHCl^3$ qui réagit alors avec l'amine.

La solution aqueuse carbonatée et débarrassée de la métatoluidine à l'aide d'éther, présente toutes les réactions du CCl^3SO^2Na notamment celles avec Br et ac. HNO^3 ainsi que celle de la décoloration du $KMnO^4$.

La formation du trichlorométhanesulfinate de soude est accompagnée de l'oxydation simultanée de *m*-toluidine qui fournit également des produits induliniques. Nous les avons isolés dans les mêmes conditions que ceux obtenus avec l'aniline.

Analyse. — Subst., 0gr,3551; 16 cc. N^2, T 18°; $p = 735$ mm. soit N^2 0/0, 5,11. — Calculé pour $C^8H^{10}O^2NSCl^3$: N 0/0, 4,82. — Subst., 0gr,1704; 0gr,2510 AgCl soit Cl 0/0, 36,44. — Calculé: Cl 0/0, 36,61. — Subst., 0gr,1704: 0gr,1398 $BaSO^4$, soit S 0/0, 11,27. — Calculé: S 0/0, 11,00.

c) *Avec l'ortho-phénylènediamine*. — L'action du CCl^3SO^2Cl sur les amines primaires est particulièrement intéressante dans le cas de l'ortho-phénylènediamine. Cette dernière donne avec les acylhalogènes habituels des composés acylés qui ont une très grande tendance à se cycliser notamment en milieu acide. On obtient des alcoyl- ou arylbenzimidazols:

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{matrix} C\text{–}R$$

Le chlorure de trichloroacétyle (1) ainsi que les chlorures arylsulfoniques (2) font exception et conduisent aux dérivés diacylés stables.

Comment allait se comporter le CCl^3SO^2Cl?

Le simple contact des deux produits mélangés à sec, les colore déjà à la température ambiante, en vert foncé. La réaction prend une allure très vive dès qu'on chauffe et que la masse entre en fusion. Il en résulte un produit jaune brun résineux plus ou moins soluble dans l'eau chaude.

(1) L. Spiegel et P. Spiegel, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1737.

(2) O. Hinsberg, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2963; 1900, t. 33, p. 2380. — O. Hinsberg et Kessler, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 906.

La réaction est moins vive en milieu alcoolique. On obtient avec 1 p. (9 gr.) d'*o*-phénylènediamine et 2 p. (18 gr.) de CCl^3SO^2Cl dissous dans 180 cc. d'alcool absolu tout d'abord une liqueur verte. Celle-ci chauffée à 80-90° vire rapidement à l'orangé et abandonne un produit brun-rouge cristallisé que l'on sépare par filtration après avoir maintenu le tout pendant environ 1 h. à l'ébullition. Le produit (7gr,5) est soluble dans l'eau bouillante et peut en être recristallisé. Il constitue de superbes cristaux violet rouge d'aspect métallique. Ils sont insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide. L'ac. H^2SO^4 conc. donne une solution verte et dégage de l'ac. HCl. La substance répond évidemment à un sel chlorhydrique. Il est riche en azote et exempt de S. La dissolution aqueuse traitée avec de l'ammoniaque ou un autre alcali abandonne la base jaune d'or cristallisée et insoluble dans l'eau. Elle ne contient plus de chlore. Le sel correspond, d'après l'analyse élémentaire. à la formule globale $C^{12}H^{11}N^4Cl + 3H^2O$ et la base $C^{12}H^{10}N^4$. Il s'agit par conséquent de la réunion de deux molécules *o*-phénylènediamine diminuées de 6 at. d'H. En considérant la tendance prononcée de cette diamine à se cycliser par déshydrogénation ou oxydation pour former la 2.3-diaminophénazine de P. Griess (1), nous en avons vérifié l'identité par quelques expériences comparatives.

Analyse. — Subst., 0gr,1447; 23cc,7 N^2, T 15°,5; $p = 744$ mm. soit N^2 0/0, 18,98. — Subst., 0gr,1775; 29cc,4 N^2, T 15°; $p = 738$ mm. soit N^2 0/0, 19,06. — Calculé pour $C^{12}H^{11}N^4Cl.3H^2O$: N^2 0/0, 18,64. — Subst., 0gr,1441; 0gr,0700 AgCl soit 12,02 0/0. — Calculé : Cl 0/0, 11,79 (Carius). — Subst., 0gr,7292; 0gr,1265 H^2O soit H^2O 0/0, 17,97. — Calculé : H^2O, 17,25.

La facilité de formation de la diaminophénazine illustre d'une manière remarquable la réactivité et le pouvoir oxydant du CCl^3SO^2Cl.

d) *Avec l'ammoniaque.* — L'examen de l'action de NH^3 confirme l'observation de O. Lœw (2) citée plus haut, lorsqu'il tenta avec NH^3 la préparation de l'amide la plus simple. Ces tentatives se heurtèrent à une oxydation de NH^3 en N^2, aux dépens du chlorure transformé en trichlorométhanesulfinate NH^4. Mc Gowan (3) avait répété et vérifié les expériences de O. Lœw en opérant avec de l'ammoniac gazeux, aqueux ou éthéré à la température ambiante. Il restait encore à examiner si le phénomène ne se modifiait pas à très basse température, avec de l'ammoniac liquidé. Nous avons réalisé ces conditions. La réaction est toujours très vive, même à la température de la neige carbonique. L'éther que l'on ajoute pour essayer d'atténuer la réaction par dilution, entre facilement en ébullition. Les résultats obtenus à basse température concordent parfaitement avec ceux de Lœw et Mc Gowan. L'emploi d'un excès de l'un ou de l'autre des deux réactifs, est sans influence marquée.

(1) *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 202, voir également Fr. WIESINGER, *Ann. Chem. Pharm.*, 1884, t. 224; Ch. RUDOLPH, *D. ch. G.*, 1879, 2211. — O. FISCHER et E. HEPP, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 355.
(2) *Zeit. f. Ch.* 5, 1869, t. 12, p. 82.
(3) *Loc. cit*, p. 294.

L'ammoniac est oxydé en N^2, et la quantité dégagée, répond au mécanisme de l'équation suivante déjà signalée par Lœw :

$$3CCl^3\text{-}SO^2Cl + 8NH^3 = N^2 + 2CCl^3\text{-}SOONH^4 + 3NH^4Cl$$

e) *Avec les amino-anthraquinones.* — Afin d'établir si l'action acidylante du CCl^3SO^2Cl ne se manifeste pas plutôt vis-à-vis d'amines primaires moins vulnérables et dont la molécule possède déjà, elle-même, le caractère d'un oxydant, nous avons essayé les aminoanthraquinones. L'importance de certaines acylaminoanthraquinones comme colorants à cuve, donnait à ces expériences un attrait spécial.

Les premiers essais prirent d'ailleurs une allure encourageante, en particulier ceux, qui portaient sur les deux monoaminoanthraquinones. L'isomère β chauffé, d'après la technique habituelle, avec du CCl^3SO^2Cl en milieu nitrobenzénique, conduit effectivement à un superbe colorant à cuve. La cuve est orangé rouge et le coton s'y teint facilement en jaune franc.

La purification du produit de réaction présentait quelques difficultés que nous mettions sur le compte d'impuretés provenant du nitrobenzène. En le remplaçant par d'autres solvants par exemple la décaline, le colorant n'est plus formé, et on régénère l'aminoanthraquinone. Le CCl^3SO^2Cl est plus ou moins décomposé. Un nouvel essai-témoin où le CCl^3SO^2Cl *seul* est chauffé avec du $C^6H^5NO^2$ ne laissa pas de doute sur le processus de formation du colorant. Le $C^6H^5NO^2$ provoque la transformation du chlorure en phosgène. Celui-ci engendre avec la β-aminoanthraquinone, la β.β'-dianthraquinonylurée qui n'est rien d'autre que le jaune Helindon 3GN (1). Toutes les propriétés et l'analyse élémentaire (2) ont confirmé cette déduction.

Si nous faisons abstraction de l'attitude du CCl^3SO^2Cl vis-à-vis des aminoanthraquinones où nous avons l'intervention de réactions secondaires,

Les résultats de l'action des amines primaires

prouvent d'une manière évidente que la réactivité du CCl^3SO^2Cl y est particulière puisqu'il ne se forme pas d'amide. Elle est cependant dépourvue du caractère de lenteur que nous observions dans l'action de l'eau et de l'alcool.

Elle se manifeste vigoureusement par le pouvoir oxydant que nous avons déjà constaté et expliqué plus haut.

La réactivité vigoureuse du CCl^3SO^2Cl apparaît d'autre part dans la

Réaction de Friedel et de Crafts.

Elle se présente de la manière suivante :

La dissolution de (25 gr.) CCl^3SO^2Cl dans le benzène (200 cc.)

(1) Farbw. Höchst, D. R. P. 232739; Battegay et Bernhardt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1923, t. 33, p. 1525.

(2) Subst. 0gr,2055 donnent 10cc,8 N^2; T 19°, $p = 750$ mm. soit 6,06 0/0. — Calculé pour $C^{29}H^{16}O^5N^2$: N 0/0, 5,93.

entre rapidement en ébullition lorsqu'on y projette progressivement (50 gr.) de $AlCl^3$. La masse de réaction devient rouge foncé et dégage abondamment de l'ac. HCl et de notables quantités de SO^2. Elle est chauffée, après la première effervescence, pendant 1 h. à la température du B.-M., puis soumise après refroidissement au traitement habituel c'est-à-dire versée sur de l'eau glacée acidulée à l'ac. HCl. On peut en isoler une huile qui surnage et qui se prend rapidement en un corps solide. On filtre et exprime celui-ci sur assiette poreuse avant de le faire cristalliser dans l'alcool à 70 0/0. Quelques recristallisations en présence de charbou animal fournissent des prismes hexagonaux, blancs, exempts de Cl et de S et répondant par toutes les propriétés (p. F. 158°) au triphénylcarbiuol.

On pouvait espérer la formation de l'α-phényl-sulfone-triphénylméthane de Baeyer et Villiger (1) en supposant une participation intégrale des atomes d'halogène du CCl^3-SO^2Cl, mais dans le processus intervenu le CCl^3SO^2Cl perd son groupe SO^2 dès le début de la réaction. Un essai témoin exécuté avec le CCl^3SO^2Cl et le $AlCl^3$ en milieu de CS^2, le démontre. Le dégagement de SO^2 se produit en même temps qu'il se forme un complexe rouge spongieux sans qu'il y ait un dégagement d'ac. HCl. L'élimination du SO^2 est sans doute encore l'effet de la proximité immédiate du radical CCl^3.

Action de poudres métalliques.

Pour terminer nous signalerons une expérience dont les résultats ne sont pas définitivement arrêtés mais qui témoignent encore d'une activité énergique du CCl^3SO^2Cl.

Le CCl^3SO^2Cl chimiquement pur (15 gr.) et absolument sec en solution d'éther pur et anhydre (150 cc.) réagit vivement avec la poudre de zinc seule (40 gr.) ou mélangée (40 gr.) au cuivre (4 gr.) ou avec la poudre de fer (80 gr.) bien desséchées.

Nous avons exécuté la réaction dans une atmosphère d'azote en opérant dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Ces conditions correspondent à la technique employée par M. Staudinger pour la synthèse des cétènes.

Lorsque la première effervescence s'est atténuée, nous maintenons la liqueur de réaction de 1 à 3 h. en ébullition. On remarque pendant la réaction un faible dégagement de SO^2 qui devient cependant plus important lorsque les produits de départ ne sont pas purs et anhydres, Dans ce cas on observe également la formation de H^2S.

En enlevant ensuite par distillation l'éther, on obtient une masse résiduaire résineuse, qui soumise au fractionnement, cède à partir d'environ 50° un produit extrêmement volatil d'une odeur pénétrante et stupéfiante. Celui-ci vient cristalliser dans les parties froides du tube réfrigérant. Les rendements sont très mauvais, et ils sont visiblement influencés par l'importante décomposition qui se manifeste par le dégagement de SO^2 au moment du fractionne-

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 2789.

ment. Les petites quantités de substance isolée permettent cependant de préciser quelques propriétés essentielles, notamment, à part l'odeur et la volatilité remarquables, la teneur en Cl et en S, la passivité vis-à-vis de l'eau et d'une solution diluée de $KMnO^4$ ou d'eau de Br.

L'hypothèse de la formation d'un cétène monomère ou d'une substance non saturée est à écarter.

Les rendements de cette substance sont améliorés en traitant la liqueur éthérée, à la fin de la réaction, avec de l'eau qui n'agit pas, comme nous venons de l'apprendre, avec le produit final. On sépare ainsi les chlorures métalliques qui entrent en solution aqueuse. La liqueur éthérée cohobée conduit alors à une masse cristalline (42,5 0/0 du chlorure mis en œuvre) entraînable à la vapeur d'eau et recristallisable dans les mêmes dissolvants que le CCl^3SO^2Cl. Ces moyens n'ont cependant pas permis jusqu'à présent d'isoler un produit rigoureusement pur. Le p. de fusion maximum était de 180°. On se heurte à la difficulté de le séparer intégralement du CCl^3SO^2Cl, dont la présence persistante se reconnaît à l'odeur caractéristique.

N° 4. — Observations sur la préparation du chlorure d'éthoxalyle; par M. R. BARRÉ.

(26.11.1926.)

La préparation du chlorure d'éthoxalyle à partir de l'oxalate d'éthyle et de PCl^5 a été mise au point par Anschutz qui avait remarqué la formation vers 135° d'un dichlorure passant à 90°/25 mm.; ce dichlorure porté ensuite à 160° était décomposé en C^2H^5Cl et chlorure d'éthoxalyle : la difficulté de séparation du chlorure d'éthoxalyle (135°) et de $POCl^3$ (110°) était donc résolue :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 \rightarrow CO^2C^2H^5\text{-}CCl^2OC^2H^5$$
$$\rightarrow CO^2C^2H^5\text{-}COCl + C^2H^5Cl$$

Les auteurs qui, par la suite, eurent à préparer du chlorure d'éthoxalyle employèrent cette méthode avec cependant plus ou moins de succès. Je citerai Bouvault qui trouve la préparation difficile; il dit cependant avoir obtenu jusqu'à 80 0/0; Peratoner, lui, ne donne que 22 0/0 de rendement.

La difficulté de préparation provenait comme l'a indiqué M. Blaise dans un mémoire à la Société chimique de France [(4), t. **19**, p. 12] du fait que la décomposition du dichlorure est catalysée par plusieurs substances, notamment le fer. Des traces de sels ferriques dans le perchlorure employé suffisent pour faire passer immédiatement au chlorure d'éthoxalyle qu'on ne peut ensuite que difficilement séparer de $POCl^3$. M. Blaise signala même une décomposition encore plus profonde par les sels ferriques et montra que les sels de platine étaient ceux qu'il convenait le mieux d'employer pour la décomposition ultérieure du dichlorure obtenu. Ses rendements étaient de 80-90 0/0.

Dans un mémoire de novembre 1925 à la Société chimiqne de France, M. Bert imagina une légère modification à la technique de Anschutz. Il distille $POCl^3$ à mesure qu'il se forme et pour cela opère vers 135-140°. Il attribue son bon rendement au fait qu'il opère à une température plus élevée que Peratoner qui se contentait de faire bouillir très légèrement le liquide en réaction; M. Bert qui par ailleurs, ne semble pas avoir eu connaissance des travaux de M. Blaise à ce sujet, indique qu'il prépare son PCl^5 dans le ballon même de la réaction pour plus de commodité.

Ayant été obligé de préparer du chlorure d'éthoxalyle, j'ai eu l'occasion de vérifier ces méthodes ainsi que l'influence de la température et de la pnreté du perchlorure employé.

Avec un perchlorure commercial contenant dn fer, je n'ai pu obtenir plus de 12 à 15 0/0, à toutes les températures de 110° à 145° ainsi qu'avec des temps de chauffage variés (4 h. à 11 h.).

Le rendement assez uniforme diminuait à mesure que la température de réaction s'élevait.

Avec un autre échantillon de perchlorure plus pur (coloration faible avec le sulfocyanure de potassium) je n'ai obtenu que 22 0/0 avec le procédé de M. Bert.

Enfin avec du perchlorure préparé par action du chlore sur le trichlorure soigneusement rectifié j'ai obtenu les rendements suivants en chlorure d'éthoxalyle :

	Méthode			
	de Bert	Anschutz		
Température	135-140°	125-135°	120-125°	110-115°
Heures de chauffe	4	6,5	10	13
Rendement pour 100	50	55	72	84

Comme vers 125° et encore plus vers 110-115° le liquide ne bout presque pas, j'ai opéré avec agitation mécanique pour être bien sûr de l'uniformité de la température; de plus l'agitation mécanique a l'avantage de hâter la dissolution de PCl^5 dans le $POCl^3$. De 120° à 135° la dissolution se fait en 5 à 10 min. et de 110 à 115° en 15 à 30 minutes.

La décomposition dn dichlorure a été faite avec du platine réduit. J'ai observé que le sulfate ferrique, comme l'avait indiqué M. Blaise, donnait une décomposition plus profonde du produit. La décomposition avec le platine est assez rapide sans être trop violente; le C^2H^5Cl qui se forme entraîne avec lui du chlorure d'éthoxalyle qui bout alors à toutes les températures.

Il est plus prudent de recueillir les gaz dans un ballon entouré du mélange glace-chlorure de sodium; le chlorure d'éthyle liquéfié se dissout dans le chlorure d'éthoxalyle. On pousse l'ébnllition jusqu'au point normal d'ébullition du chlorure d'éthoxalyle.

Ce qui est passé avant est ramené progressivement à la température ambiante et chauffé au B.-M. avec un bon réfrigérant jusqu'à cessation de l'ébullition. Il reste encore un peu de C^2H^5Cl dans le produit : il faut rectifier plusieurs fois de suite les têtes jusqu'à ce qu'elles passent à 131-135°.

De ces quelques observations sur les variantes du procédé Anschutz, il semble ressortir que l'élévation de la température de réaction a une influence sur la décomposition du dichlornre formé. Le rendement de 80 0/0 attribué par M. Bert à l'élévation de la température de réaction n'est probablement dû qu'à l'excellence du perchlorure qu'il a préparé.

(Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne.)

N° 5. — La synthèse des arsines bromovinyliques; par M. Edmond SCHMIDT.

(27.11.1926.)

W. Lee Lewis et H. Stiegler (1) dans leur publication qui parut au cours du présent travail. rendent compte de la synthèse des arsines bromovinyliques ; ils ont effectué leur travail suivant un mode analogue à celui appliqué à la préparation des composés chlorovinyliques du même type, qui portent le nom populaire de lewisite (2). On fait agir l'acétylène sur le mélange de tribromure d'arsenic et de bromure ou chlorure d'aluminium en proportion d'un quart de mol. du catalyseur pour une mol. de $AsBr^3$. De cette manière, ils ont obtenu les arsines bromovinyliques primaire et secondaire, mais ils n'ont pas obtenu l'arsine bromovinylique tertiaire.

Dans les présentes recherches on a appliqué un procédé différent un peu de la méthode susmentionnée. Tout d'abord on s'efforçait d'effectuer la réaction en employant la ligroïne ou le nitrobenzène comme dissolvant. Après avoir constaté que ce mode opératoire est moins commode que l'action immédiate des corps agissants on a appliqué le mode suivant : on a mis dans un ballon muni d'un agitateur 50 gr. d'$AsBr^3$ et le chlorure ou bromure d'aluminium en quantités correspondantes à deux mol. du catalyseur pour une mol. d'$AsBr^3$.

Après avoir chauffé le contenu du ballon jusqn'à 31°-35° on faisait passer pendant trois heures dans le mélange fondu environ 40 l. d'acétylène purifié et desséché. Quand le contenu du ballon fut devenu épais et de coloration sombre on le versa dans l'acide chlorhydrique concentré mélangé avec 1/10 partie de glace et en outre refroidi à l'extérieur par la glace. On a épuisé par l'éther le liquide huileux. Ayant séché la solution éthérée à l'aide de $CaCl^2$ et ayant filtré on a évaporé à l'éther. Après un certain temps, du liquide huileux et brunâtre restant se sont précipités des cristaux

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2546.

(2) *J. Chem. Soc. London*, 1921, t. **119**, p. 448 et 1922, t. **121**, p. 1754. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1923, t. **15**, p. 2905.

jaunâtres, en forme de piliers, de point de fusion 65°,5-67°, à odeur caractéristique de géranium, de l'arsine tertiaire. On a obtenu dans cette réaction environ 40 gr. du mélange huileux des arsines bromvinyliques et environ 2 gr. d'arsine tertiaire qui se formait indépendamment de l'emploi de $AlBr^3$ ou $AlCl^3$. Traitant les quantités données, c'est-à-dire employant huit fois plus du catalyseur que Lewis et Stiegler, on a obtenu, outre les composés séparés par eux, la $\beta.\beta'.\beta''$-tribromtrivinylarsine inconnue jusqu'à présent et dont la naissance, à notre avis, est influencée en grande partie par l'excès du catalyseur mis en œuvre.

Analyse. — 1) 0gr,1829 a donné 0gr,2611 AgBr ; 2) 0gr,1853 a donné 0gr,2663 AgBr ; 3) 0gr,3177 a donné 0gr,1219 $Mg^2As^2O^7$; 4) 0gr,3136 a donné 0gr,1206 $Mg^2As^2O^7$. — Calculé pour $(CHCr=CH)^3As$: Br 0/0, 61,04, As 0/0, 19,08. — Trouvé : 1) Br 0/0, 60,75 ; 2) Br 0/0, 60,99 ; 3) As 0/0, 18,53 ; 4) As 0/0, 18,56.

Ainsi donc la constitution chimique du composé obtenu correspond à la formule $(CHBr=CH)^3As$. Dans le but de le mieux caractériser on l'a combiné avec de l'iode en mélangeant les solutions éthérées de deux corps. Après la concentration de la solution de ce mélange il s'effectua une précipitation des cristaux rouge sang dont on a défini la constitution chimique par la détermination de l'indice d'iode en opérant comme pour une graisse $(CHBr=CH)^3AsI^2$, calculé : I 0/0, 39,4 0/0; trouvé : 41,12 0/0, ce qui montre que le composé iodé formé par le procédé indiqué retenait encore d'iode libre.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Poznan.)

N° 6. — Sur la condensation des oximes avec les isosulfocyanates. Autoxydation des produits d'addition des oximes avec les isosulfocyanates ; par M. C. V. GHEORGHIU.

(8.12.1926.)

Sur les conseils de M. le professeur Anastase Obregia nous avons étudié la condensation des oximes avec les isosulfocyanates, et avons pu obtenir des résultats, dont les plus intéressants sont brièvement consignés ci-dessous.

Dans une courte note, Pawlewski (1) a montré que les oximes réagissent très facilement avec les isosulfocyanates pour donner des produits résineux, impossibles à purifier. En opérant avec des solutions dans le benzène ou toluène, il a obtenu des produits dont la constitution est analogue à celle des sulfourées.

La réaction, d'un mécanisme assez compliqué, d'après Pavelewski, aurait lieu selon le schéma suivant :

$$R=NOH + R'N=C=S \rightarrow RNH-CS-NHR'$$

Outre une addition et une réduction, il y a séparation de soufre et d'autres corps ne contenant pas de soufre. La réaction est loin

(1) Br. Pavelewski, Condensation der Oxime mit Senfölen, *D. ch. G.*, 1908, t. **37**, p. 158.

d'être quantitative; tantôt le rendement est minime, tantôt un peu meilleur.

Nous avons trouvé que les produits d'addition des oximes avec les isosulfocyanates (phényl, *o*- et *p*- tolyl-isosulfocyanates) ne sont pas stables; ou bien ils se décomposent spontanément (produits obtenus avec les aldoximes), ou bien ils subissent une autoxydation donnant naissance aux produits correspondants oxygénés (carbanilides-oximiques).

Les aldoximes (*syn* et *anti*) donnent avec les isosulfocyanates des produits d'addition qui se décomposent au moment de leur formation en nitrile, thiocarbanilide et oxysulfure de carbone.

Le mécanisme de la réaction semble être le suivant :

$$\text{(I)}\quad \underset{\text{Benzaldoxime.}}{C^6H^5CH{=}NOH} + C^6H^5NCS = \underset{\text{Produit d'addition.}}{[C^6H^5CH{=}NO\text{-}C({=}S)\text{-}NHC^6H^5]}$$

$$\text{(II)}\quad [C^6H^5CH{=}NO\text{-}C({=}S)\text{-}NHC^6H^5] = \underset{\text{Benzonitrile.}}{C^6H^5CN} + \left[\begin{array}{l} C^6H^5NH\text{-}C{=}S \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; OH \end{array}\right]$$

$$\text{(III)}\quad 2\left[\begin{array}{l} C^6H^5NH\text{-}C{=}S \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\; OH \end{array}\right] = \underset{\text{Thiocarbanilide.}}{\begin{array}{l} C^6H^5NH \\ C^6H^5NH \end{array}\!\!>C{=}S} + COS + H^2O$$

Il y a aussi séparation de soufre, qui résulte de l'autoxydation partielle du produit d'addition.

Les cétoximes donnent avec les isosulfocyanates des combinaisons d'addition qui, par un processus d'autoxydation se convertissent en des produits ne contenant plus le soufre, identiques avec les produits obtenus par H. Goldschmidt (1) dans la condensation des oximes avec les isocyanates.

Dans le sens des travaux antérieurs de MM. O. Billeter (2) et M. Delépine (3) sur l'autoxydation des composés organiques sulfurés, le mécanisme de la réaction serait :

$$\text{(I)}\quad \underset{\text{Phénylisosulfocyanate.}}{C^6H^5NCS} + \underset{\text{Acétoxime.}}{(CH^3)^2{=}C{=}NOH} = \underset{\text{Acétoxime-thiocarbanilide.}}{[(CH^3)^2{=}C{=}NO\text{-}C(S)\text{-}NHC^6H^5]}$$

$$\text{(II)}\quad \left[\begin{array}{l} (CH^3)^2{=}C{=}NO\text{-}C{=}S \\ \qquad\quad\; / \\ \quad C^6H^5NH \end{array} + O^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2 \end{array}\!\!>C{=}NO\text{-}\begin{array}{l} C\!<\!\begin{array}{c} S \\ O \end{array}\!\!>O \\ / \\ C^6H^5NH \end{array}\right]$$

$$\text{(III)}\quad \left[\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C{=}NO\text{-}\begin{array}{l} C\!<\!\begin{array}{c} S \\ O \end{array}\!\!>O \\ / \\ C^6H^5\text{-}NH \end{array}\right] = \underset{\text{Acétoximecarbanilide.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>C{=}NO\text{-}C\!\begin{array}{l} {/\!\!/}O \\ \diagdown NHC^6H^5 \end{array}} + [SO]$$

$$2[SO] = S^2O^2 = S + SO^2 \rightarrow SO^3 \rightarrow SO^4H^2$$

(1) H. Goldschmidt, Zur Kenntniss der Oxime, *D. ch. G.*, t. **22**, p. 3101; t. **23**, p. 2163, 2746; t. **24**, p. 2548, 2808; t. **25**, p. 2573; t. **26**, p. 2087.

(2) O. Billeter, Ueber die Autoxydation der Dialkythiocarbaminsaüreester, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1853. — Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thioneearbonique, *Helv. ch. Acta*, 1918, t. **167**.

(3) M. Delépine, Sur l'autoxydation des 'composés organiques sulfurés, *Bull. Soc. chim.* (4), 1910, t. **7**, p 404, 722, 894; 1911, t. **9**, p. 901, 904; t. **12**, p. 576; 1922, t. **31**, p 762.

Lors de la décomposition du produit d'addition autoxydé, il se produit d'abord de l'anhydride thiosulfurique, qui se décompose pour donner du soufre et du SO^2, ce dernier par oxydation donne encore de l'acide sulfurique. D'après la quantité de soufre séparé, on peut se faire une idée approximative de la marche de la réaction.

En fixant par les alcalis l'anhydride thiosulfurique, il n'y a pas séparation de soufre, ni d'acides sulfureux ou sulfurique.

Les phénomènes d'autoxydation étudiés par M. Delépine sont accompagnés de production de fumées et de lumière visible dans l'obscurité, taudis que nous-même n'avons jamais pu les observer lors des cas étudiés par nous, ce qui pourrait être interprété par le fait que les molécules de nos substances sont trop grandes en comparaison des substances les plus favorables de M. Delépine.

Les substances qui habituellement empêchent l'autoxydation (antioxygènes) n'ont pas d'action sur nos divers dérivés.

L'iode, l'éther, l'aldéhyde acétique (1) et l'hydroquinone (2), qui, en d'autres cas d'autoxydation, ont une action catalytique négative (antioxygène), dans les nôtres ont une influence favorisante (prooxygène).

De même, les alcalis favorisent les phénomènes d'autoxydation.

En operant dans les solutions alcooliques en présence de KOH, nous avons obtenu même avec les aldoximes anti (α-benzaldoxime, α-furfuraldoxime) des carbanilides oximiques.

Les dissolvants n'ont pas de grande influence sur l'autoxydation, toutefois l'action est plus lente dans les hydrocarbures, que dans l'alcool ou l'éther. Seul, le tétrachlorure de carbone ralentit la réaction.

Les oximes des dicétones ne réagissent pas avec les isosulfocyanates, de même les acides benzhydroxamique et isonitrosolévulique ($CH^3.CO.C{=}(NOH).CH^2COOH$).

Nous avons étudié les cas suivants :

α et β-Benzaldoxime...	Avec	phényl,	*o*. et *p*-	tolylisosulfocyanate
Acétaldoxime..........	—	—	-*o*, et *p*-	—
Oenanthaldoxime	—	—	et *o*-	—
Salicylaldoxime	—	—	—	—
α et β-Anisaldoxime....	—	phénylisosulfocyanate		
α et β-Furfuraldoxime ..	—	—		
Acétoxime	—	phényl-,	*o*. et *p*-	tolylisosulfocyanate
Acétophénonoxime.....	—	—	—	—
Méthyléthylcétoxime....	—	—	—	—
Méthylisobutylcétoxime.	—	phényl-,	*o*-tolylisosulfocyanate	
Résacétophénonoxime ..	—	—	(avec *o*-tolylisosulfocynate ne réagit pas)	
Benzophénonoxime.....	—	phényl-		
Méthyl-*p*-tolylcétoxime.	—	—		
Camphoroxime.........	—	—		
Propylméthylcétoxime ..	—	—		

(1) M. Delépine, *Bull.*, t. 31, p. 777.

(2) Ch. Moureu et Dufraisse, Autoxydation et action antioxygène, *Bull.*, 1923, t. 33, p. 420, 520 ; t. 35, p. 446.

Tétraméthyldiaminobenzophénonoxime.......	Avec phényl-	Ne réagissent pas avec les isosulfocyanates
Diacétylmonoxime	— —	
Diméthylglyoxime......	— —	
α et β-Benzile-monoxime	— —	
Ac. benzhydroxamique.	— —	
Ac. isonitrosolévulique..	— —	

Au cours du présent travail, nous avons obtenu, pour la première fois, les carbanilides oximiques suivants :

1) Méthyléthylcétoxime-carbanilide. F. 135°; 2) ..... *o*-carbotoluide F. 80°; 3) ..... *p*-carbotoluide F. 146-147°; 4) Acétoxime-*o*-carbotoluide F. 146-147°; 5) ..... *p*-carbotoluide F. 105-106°; 6) Diéthylcétoximecarbanilide F. 96-98°; 7) propylméthylcétoxime-carbanilide F. 146°; 8) méthylisobutylcétoxime-carbanilide F. 117°; 9) ..... *o*-carbotoluide F. 184; 10) acétophénonoxime-*o*-carbotoluide F. 108-109°: 11) ..... *p*-carbotoluide F. 126°; 12) résacétophénonoxime-carbanilide F. 126°; 13) méthyl-(*p*)-tolylcétoxime-carbanilide F. 112°; 14) camphoroxime-carbanilide (?) F. 148°.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Jassy.)

N° 7. — Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol (III). Ethers-sels; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Augustus Sherrill HOUGHTON.

(12.11.1926.)

Les analogies constatées précédemment (1) entre le phényléthinyldiphénylcarbinol $C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(OH){<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ et le triphénylcarbinol $(C^6H^5)^3COH$, aussi bien qu'entre leurs dérivés (éthers halohydriques et éthers-oxydes), se poursuivent chez les éthers-sels.

Nous avons préparé et étudié les éthers acétique, propionique, butyrique, benzoïque. Nos essais d'obtention de l'éther formique n'ont pas abouti.

Le procédé consiste à chauffer le sel d'argent avec l'éther chlorhydrique en présence d'un solvant approprié. Il est indispensable de ne pas chauffer trop haut, faute de quoi l'éther chlorhydrique se décomposerait, et l'on sait que l'un des produits de décomposition est le rubrène (2) : Nous opérons dans le benzène à reflux.

Ce sont des corps assez peu stables, spécialement sous l'action de la chaleur, mais s'altérant déjà à froid, même dans le vide.

Comme dans cette série on rencontre souvent des isomérisations, nous nous sommes assurés que la structure n'avait pas changé du

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et Colin MACKALL, *Bull. Soc. chim*, [4], 1923, t. 33, p. 934 : Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et Harold BLATT. *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. 35, p. 1412.

(2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. Marshall DEAN, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 1440.

fait de l'éthérification, en régénérant le carbinol par saponification.

Une autre transformation intéressante est le passage direct des éthers-sels aux éthers-oxydes. Il suffit de chauffer, par exemple, l'acétate avec de l'alcool méthylique, pour libérer, presque quantitativement (96,5 0/0) l'acide acétique, facile à titrer acidimétriquement, et l'on obtient l'éther méthylique. L'action de l'alcool éthylique conduit de même à l'éther éthylique, et l'on a observé une réaction analogue en faisant agir l'alcool méthylique sur les autres éthers-sels. Ces faits rapprochent le phényl-éthinyl-diphénylcarbinol du triphénylcarbinol, dont l'éther acétique, par exemple, est attaqué par l'alcool éthylique avec mise en liberté d'acide acétique (1).

Nous avons exécuté sans succès quelques essais analogues, où nous nous proposions spécialement de déplacer l'acide acétique de l'acétate par le carbinol, ce qui aurait dû conduire à l'éther-oxyde symétrique de notre carbinol.

Partie expérimentale.

Préparation des éthers-sels.

Voici comment nous préparons, par exemple, l'éther acétique.

On chauffe à reflux, pendant une demi-heure, de l'éther chlorhydrique, récemment préparé et purifié, avec 10 fois son poids de benzène anhydre et de l'acétate d'argent en excès de 20 0/0, et l'on filtre. La liqueur jaune obtenue abandonne, par évaporation du solvant, une masse cristalline. Pour la purifier, à sa solution dans un peu d'éther on ajoute un volume égal de ligroïne (Eb. vers 100°), et on élimine l'éther par distillation dans le vide à basse température : le produit se dépose en aiguilles floconneuses ; on répète la même opération jusqu'à ce que le point de fusion atteigne 90-91°. Nous avons réussi, non sans difficulté, à obtenir des cristaux bien blancs. Les cristaux ont habituellement une teinte jaune, mais l'impureté qui en est la cause est peu abondante et n'abaisse sensiblement pas le point de fusion. D'après la quantité de chlorure d'argent formé, le rendement est voisin de 95 0/0 ; mais la purification entraîne des pertes d'autant plus grandes que l'on veut obtenir un produit plus blanc.

Les autres éthers se préparent de la même manière.

Les points de fusion sont les suivants (fusion instantanée au bloc Maquenne) :

		P. F.
Ether acétique :	$C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(C^6H^5)_2{-}O{-}CO{-}CH^3$	93°-94°
— propionique :	$C^6H^5{-}C{\equiv}C{-}C(C^6H^5)_2{-}O{-}CO{-}CH^2{-}CH^3$	83°-84°

(1) Herzig et Wengraf, *Monatsh.*, 1901, t. **22**, p. 612; Gomberg et Davis, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 3924.

Ether butyrique : $C^6H^5-C \equiv C-C(C^6H^5)(C^6H^5)-O-CO-CH^2-CH^2-CH^3$ .... 73°-74°

— benzoïque : $C^6H^5-C \equiv C-C(C^6H^5)(C^6H^5)-O-CO-C^6H^5$ .... 95°-100°

Les résultats analytiques concordent bien avec ces formules.

Ether acétique. — I. Subst., 0gr,2014 ; H^2O, 0gr,1032 ; CO^2, 0gr,6296 ; C 0/0. 85,26 ; H 0/0, 5,73. — II. Subst., 0gr,2176 ; H^2O, 0gr,1140 ; CO^2, 0gr,6781 ; C 0/0, 84,99 ; H 0/0, 5,87. — Calc. : C 0/0, 84,64 ; H 0/0, 5,56.

Ether propionique. — Subst., 0gr,2120 ; H^2O, 0gr,1142 ; CO^2, 0gr,6615 ; C 0/0, 85,10 ; H 0/0, 6,04. — Calc. : C 0/0, 84,67 ; H 0/0, 5,92.

Ether butyrique. — Subst., 0gr,1794 ; H^2O, 0gr,1035 ; CO^2, 0gr,5598 ; C 0/0, 85,10 ; H 0/0, 6,41. — Calc. : C 0/0, 84,72 ; H 0/0, 6,26.

Ether benzoïque. — Subst., 0gr,1681 ; H^2O, 0gr,0808 ; CO^2, 0gr,5299 ; C 0/0, 85,97 ; H 0/0, 5,38. — Calc. : C 0/0, 86,56 ; H 0/0, 5,19.

Altérabilité.

Ces produits jaunissent en quelques jours, avec libération d'acide. Dans le vide, et surtout dans le vide sulfurique, ils sont plus stables et peuvent être conservés plusieurs mois sans altération apparente.

Saponification.

Elle n'a pas lieu sous l'action des solutions aqueuses de potasse, même à chaud, et à fortiori sous l'action de l'eau seule.

Au contraire, la potasse alcoolique concentrée libère le carbinol. Si l'on opère à chaud, on obtient un carbinol impur, et quelquefois même si impur qu'on ne réussit pas à le faire cristalliser. Il vaut donc mieux opérer à froid. On traite, par exemple, 1 gr. d'acétate par 10 cc. de potasse alcoolique aussi concentrée que possible, et l'on agite fréquemment. Au bout de 18 heures, la solution étant complète, on traite par l'eau et neutralise par l'acide sulfurique : le produit cristallisé qui s'est séparé est purifié par cristallisation dans la ligroïne (Eb. vers 100°). L'identification est faite par le point de fusion et par l'épreuve du point de fusion du mélange avec du carbinol pur.

L'opération est analogue avec les autres éthers-sels.

Obtention des éthers-oxydes.

On chauffe 1 heure à reflux, par exemple, 0gr,40 d'acétate dans 10 cc. d'alcool méthylique. Un titrage acidimétrique montre que 95,5 0/0 de la quantité théorique de l'acide a été libérée, et l'on obtient d'emblée un corps fondant à 123-124°, point de fusion de l'éther méthylique $C^6H^5-C \equiv C-C(C^6H^5)(C^6H^5)(OCH^3)$ et aussi du mélange des deux

produits, tandis que l'éther acétique d'où l'on est parti fond à 90-91°.

Les autres éthers-sels, traités de même par l'alcool méthylique, ont donné des résultats analogues.

En faisant agir l'alcool éthylique sur l'acétate, on a pareillement obtenu l'éther éthylique sensiblement pur. Nous rappellerons toutefois ici que ce dernier est extrêmement soluble (1) et qu'il est difficile de le faire cristalliser si l'on ne dispose pas d'une amorce.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 8. — Sur le phényléthinyl-diphénylcarbinol (IV). Essais d'obtention du radical libre $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\overset{|}{C}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$; par

MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Augustus Sherrill HOUGHTON.

(12.11.1926.)

En possession du chlorure et du bromure de phényléthinyl-diphénylméthyle $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ (éthers chlorhydrique et bromhydrique du carbinol), d'une part, et des renseignements résumés dans les trois mémoires précédents (2), qui montraient la parenté de ces corps avec les corps correspondants du groupe du triphénylméthyle $(C^6H^5)^3C$, d'autre part, nous avons essayé d'atteindre le radical libre monovalent $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{|}{C}{<}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$. Nous nous sommes naturellement inspirés des méthodes mises en œuvre par Gomberg et les autres savants qui, à sa suite, ont cultivé le domaine des radicaux libres.

Une indication de bon augure nous était donnée par des expériences où nous nous efforcions de préparer l'éther iodhydrique par double décomposition entre un iodure alcalin et l'éther chlorhydrique. Quelques précautions que l'on prît, on constatait toujours, comme dans le cas du chlorure de triphénylméthyle, la libération d'une quantité importante d'iode. Il semblait donc que nous allions retrouver le même parallélisme que pour les autres dérivés précédemment étudiés. La réalité n'a pas confirmé ces prévisions. Disons-le tout de suite, si, à la vérité, nous avons réussi à obtenir un hydrocarbure correspondant à l'hexaphényléthane, il n'a pas manifesté cette tendance si remarquable à la dissociation que présente ce dernier, attendu que ses solutions sont rigoureusement incolores et qu'elles ne fixent pas l'oxygène libre.

L'élimination de l'atome halogène a été effectuée soit par des métaux : magnésium, zinc, fer, soit, conformément à ce qui vient d'être dit, par l'action de l'iodure de sodium en solution acétonique.

(1) *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. 35, p. 1420.
(2) *Bull. Soc. chim.* [4], 1923, t. 33, p. 934; 1924, t. 35, p. 1412; 1926.

Que l'on opère à froid ou à chaud, les résultats sont toujours sensiblement les mêmes, au rendement près (il est plus avantageux d'opérer à froid). On obtient alors avec un excellent rendement, si l'on suit la technique décrite plus loin, un hydrocarbure blanc cristallisé, accompagné de quelques cristaux d'un corps jaune.

Les analyses et les déterminations cryoscopiques (dans le benzène et le bromure d'éthylène) ont indiqué que le nouvel hydrocarbure est un dimère du phényléthinyl-diphénylméthyle :

$$\left(C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}\underset{|}{C}\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \right)^2$$

Très stable à froid, il se décompose à chaud, en donnant, entre autres produits, un corps jaune, qui est peut-être identique à celui dont nous parlons ci-dessus. C'est pourquoi le point de fusion doit être déterminé par une méthode instantanée. Nous avons trouvé qu'il fondait, au bloc Maquenne, à 179°, tandis que le corps jaune fondait, au bloc également, à 245°.

L'éther bromhydrique, traité par le magnésium et l'éther absolu, a donné les deux mêmes produits.

Partie expérimentale.

Nous ne rapporterons pas nos divers essais avec le magnésium et avec le zinc, et nous donnerons simplement le procédé que nous avons définitivement adopté comme nous ayant fourni les meilleurs résultats. Nous nous sommes souvenus, pour l'établir, des deux points suivants : 1° l'éther chlorhydrique d'où l'on part et l'hydrocarbure auquel on aboutit sont l'un et l'autre sensibles à la chaleur, d'où l'indication de chauffer le moins haut possible : 2° l'éther chlorhydrique, au contact des liqueurs aqueuses acides, qu'il faudra par conséquent éviter, tend à se transformer, par saponification et isomérisation, en une substance toute différente (une cétone éthylénique) (1).

Voici donc notre technique.

On chauffe au bain-marie, vers 40°, 6 gr. de fer réduit par l'hydrogène en présence de 75 cc. d'acide acétique glacial, en agitant constamment (on s'est bien trouvé d'une agitation produite par un courant de gaz carbonique ; on avait initialement utilisé ce gaz pour se mettre à l'abri de l'air ; son emploi est avantageux, ne serait-ce que pour empêcher l'oxydation des sels ferreux formés, mais non indispensable), l'on ajoute petit à petit, en 20 minutes, 5 gr. d'éther chlorhydrique, et l'on maintient ensuite la même température pendant encore une demi-heure. On verse le tout dans l'eau, on épuise au benzène, lave la liqueur benzénique au carbonate de sodium puis à l'eau, et chasse le benzène par évaporation, ce qui donne l'hydrocarbure brut. La purification est assez laborieuse, parce que les deux corps (l'hydrocarbure blanc et le corps jaune) sont peu solubles dans les solvants. Après une première

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1412

cristallisation dans le benzène, qui élimine une petite quantité d'huile, on dissout les cristaux dans le moins possible de chloroforme, on ajoute un égal volume d'acétate d'éthyle, et l'on évapore la liqueur dans le vide à froid. Il se dépose d'abord des cristaux jaunes, que l'on sépare, et l'on continue ensuite l'évaporation jusqu'à réduction de la liqueur aux deux tiers du volume initial. Les cristaux récoltés maintenant sont lavés à l'acétate d'éthyle puis à l'éther. En répétant cette opération 3 ou 4 fois, on arrive à obtenir un produit absolument blanc de neige., fondant à 179° (fus. instant.).

Quant au corps jaune, on le débarrasse des petites quantités de corps blanc qu'il retient par recristallisation dans le chloroforme et lavage à l'éther. La présence de traces de ce dernier ne modifie pas d'une manière sensible le point de fusion, et le seul moyen de s'assurer de la pureté du corps jaune est l'examen microscopique, qui permet de reconnaître très facilement les cristaux caractéristiques de l'hydrocarbure blanc.

Cryoscopie de l'hydrocarbure blanc (fus. inst. à 179°). — A. Dans le benzène (K = 51,2) : subst., 1gr,7140 ; solvant, 56gr,67 ; $\Delta\theta = 0,3125$; M = 495.

B. — Dans le bromure d'éthylène (K = 125) : 1° subst., 0gr,463 ; solvant, 65 gr. ; $\Delta\theta = 0°,15$; M = 593. — 2° subst., 1gr,0706 ; solvant, 65 gr. ; $\Delta\theta = 0°,35$; M = 585. — Calculé pour $C^{42}H^{30}$: M = 534.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2025 ; CO^2, 0gr,6943 ; H^2O, 0gr1042 ; C 0/0. 93,51 ; H 0/0, 5,76. — II. Subst., 0gr,1922 ; CO^2, 0gr,6612 ; H^2O, 0gr,0993 ; C 0/0, 93,82 ; H 0/0, 5,79. — Calculé pour $C^{42}H^{30}$: C 0/0, 94,30 ; H 0/0, 5,66.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 9. — Recherches dans la série du fluorène ; par MM. Ch. COURTOT et C. VIGNATI.

(25.11.1926.)

A. — *Bromofluorène et dérivés.*

Avec la formule structurale encore actuellement admise pour le fluorène (1), la théorie prévoit cinq dérivés monobromés et deux seuls sont jusqu'à présent décrits : 1° Le 9-bromofluorène, obtenu très commodément par action de l'acide bromhydrique sur le 9-fluorénol (2). Ce 9-bromofluorène est incolore, fond à 104° et l'atome d'halogène possède une très grande mobilité, comparable à celle de l'halogène dans les halogénures de benzyle et d'α-indanyle ; son caractère est donc nettement arylaliphatique. Il a permis à l'un de

(1) Wieland et Krause proposent (*Lieb. Ann.*, 1925, t. **443**, p. 132), un schéma biplan pour le fluorène afin d'expliquer l'existence de deux méthylfluorénols et des deux 9-amino-fluorènes de Schmidt. Il est évident que le 9-bromo-fluorène peut, lui aussi, exister sous deux modifications stériques, ce qui porte à six le nombre des dérivés monobromés prévus.

(2) Kliegl, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 2494.

nous (1), de faire une étude optique de bases fluoréniques préparées en le condensant avec les amines grasses et aromatiques; 2° le second bromofluorène connu a été préparé d'une part, il y a déjà longtemps, par Matthews et Hodgkinson (2), en faisant agir directement le brome sur le fluorène en solution chloroformique, puis par Graebe et von Mantz (3) qui envoyèrent des vapeurs de brome, entraînées par du gaz carbonique dans du fluorène fondu.

Ces auteurs attribuent au bromofluorène obtenu par ces deux voies, le point de fusion 101-102° et les chimistes anglais établirent de plus que le brome se trouve dans un noyau benzénique puisque, par oxydation, ils arrivent à une cétone halogénée, préparée également par Graebe et Mantz et fusible à 104°.

Amé Pictet et Louis Ramseyer (4) ont caractérisé le fluorène dans le goudron primaire et dans le charbon de terre par sa transformation en dérivé monobromé.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de démonstration de la position de l'atome de brome dans le noyau benzénique.

En vue d'établir cette position, nous avons repris le travail de Matthews et Hodgkinson, mais nous devons dire tout de suite que nous ne sommes pas d'accord sur le point de fusion du dérivé monobromé obtenu ni sur celui de la cétone bromée correspondante et nous pensons que nos résultats, basés sur une expérimentation que nous avons voulu très précise, seront agréés par les chimistes; ils voudront bien excuser les détails qu'il est nécessaire de faire connaître en pareille matière.

Nous avons dissous 100 gr. de fluorène (5) dans 500 gr. de chloroforme sec et à la température de 0-5°, nous introduisons goutte à goutte une solution de 96gr,4 de brome dans 50 cc. environ de chloroforme, en agitant énergiquement. La liqueur est primitivement rouge, puis par séjour de 12 heures, elle vire au bleu. La solution ne laisse rien déposer, nous distillons le chloroforme sous pression normale. Il reste une masse cristalline, grisâtre, que nous reprenons par 450 gr. d'alcool chaud à 90 0/0. Tout ne se dissout pas. Nous traitons à nouveau le résidu par 200 gr. d'alcool chaud sans réussir à tout faire passer en solution. Une troisième extraction cependant ne laisse aucun résidu. Ces trois solutions, filtrées, sont mises à cristalliser séparément. La première abandonne au refroidissement un magma cristallin blanc, qui, essoré et séché, fond mal entre 80 et 100°. Les eaux-mères concentrées fournissent un nouveau dépôt qui fond sensiblement dans le même intervalle. La deuxième solution donne des résultats tout à fait comparables à la première. La troisième abandonne un produit fusible un peu plus bas entre 76 et 96°. Le poids de produit cristallisé, au total, est de 144 gr. La large marge du point de fusion indique évidemment un mélange et en effet, par recristallisation dans l'alcool à 90 0/0 des

(1) Ch. Courtot et P. Petitcolas, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 297 et *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. **39**, p. 452.
(2) *Chem. Soc.*, 1883, t. **43**, p. 163.
(3) *Lieb. Ann.*, 1896, t. **290**, p. 238.
(4) *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2491.
(5) Fluorène, P. F. 112-113°.

produits déposés de la première et de la deuxième solution, nous obtenons au refroidissement un produit fusible à 97-102°, puis un second dépôt F. 101-102°, enfin une troisième portion F. 104-107°

Le produit F. 97-102° recristallisé deux fois, toujours de l'alcool à 90 0/0, fond à 104-106°. Le dépôt 101-102°, purifié de même fond à 104-106°. Tous ces produits F. 104-107° sont réunis (après avoir constaté sur une parcelle que le point de fusion du mélange ne subit pas de variation) et dissous de nouveau dans le même solvant. Le nouveau dépôt fond à 106°. En poursuivant les cristallisations, on arrive, après six ou sept traitements, à fixer le point de fusion à 110° (1) alors que Matthews et Hodgkinson s'arrêtaient à 101-102°. Notre monobromofluorène n'est pas encore tout à fait pur puisqu'il titre 33,54 0/0 de Br alors que la théorie exige 32,65 0/0. Le rendement en ce produit fusible 110° est de 65 0/0 du rendement théorique. Matthews et Hodgkinson avaient déjà constaté qu'il se forme toujours du dérivé dibromé et c'est vraisemblablement lui, qui, en proportion d'environ 5 0/0, souille notre produit.

Nous avons du reste isolé du dibromofluorène F. 162-163° dans nos opérations et l'avons caractérisé par sa transformation en dibromofluorènone F. 197-198°.

Dosage de Br dans la dibromofluorénone. — Subst., 0gr,1135; AgBr, 0gr,1260. — Calculé : Br 0/0, 47,33. — Trouvé : 47,24.

L'atome d'halogène de notre bromofluorène F. 110° ne présente pas la mobilité constatée dans le 9-bromofluorène et en particulier il ne réagit directement ni avec l'ammoniaque, ni avec l'aniline. De plus, par oxydation au mélange acétochromique, nous obtenons une fluorènone halogénée, ce qui montre bien que l'atome de brome se trouve dans un noyau benzénique, mais, chose curieuse, quant au point de fusion de cette bromofluorènone, nous ne nous rencontrons avec aucun des auteurs ayant préparé une fluorénone monobromée. Notre corps fond, après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, à 142-143°.

Dosage de Br dans la monobromofluorénone. — Subst., 0gr,1384 ; AgBr, 0gr,1006. — Calculé : Br 0/0, 30,88. — Trouvé : 30,93.

Or, comme nous l'avons déjà signalé, la fluorénone monobromée de Matthews et Hodgkinson, qui devrait correspondre à celle que nous obtenons, a été décrite fusible à 104° et ce point a été confirmé par Graebe et Mautz (*loco citato*).

En 1886, Claus et Erler (2) obtiennent une bromofluorènone F. 122° (non corr.) par cyclisation de l'acide bromodiphénylcarbonique, mais la position de l'halogène reste indéterminée.

Caruelly et Dunn (3) par bromuration directe, dans le sulfure de carbone, de l'isodiphénylcétone F. 83° (blanche alors que la fluorénone est jaune) arrivent à un dérivé monobromé F. 104° blanc d'ar-

(1) Nous nous sommes bornés dans cette purification du bromofluorène, à utiliser comme solvant l'alcool à 90 0/0, pour nous placer dans les mêmes conditions que les auteurs anglais. Du reste, c'est semble-t-il, le meilleur solvant parmi les solvants organiques habituels.

(2) *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 3149.

(3) *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 2007.

geant alors que la bromofluorénone de Matthews et Hodgkinson, puis de Graebe et Mantz est jaune, mais fusible au même point.

P. J. Montagne et J. Moll van Charante (1) préparent la 1-bromofluorénone F. 135° par débromhydratation de la 2.6-dibromobenzophénone et la 3-bromofluorénone F. 162°, et 163°,5 à partir de la 2.4-dibromobenzophénone.

J. Schmidt et Karl Bauer (2) par dégradation d'une bromophénanthrènequinone, forment une bromofluorénone F. 134° à laquelle ils attribuent la constitution 2-bromo. Cette constitution découle de celle du dérivé phénanthrènequinonique qui lui a donné naissance et nous paraît établie d'une façon tout à fait logique. Or cette bromofluorènone de Schmidt et Bauer a été caractérisée, entre autres dérivés, par son oxime, F. 194-195° (3). Mais notre bromofluorénone F. 142-143° donne également une oxime F. 194-195° et nous établissons que l'atome de brome se trouve en position 2 de la façon suivante, indépendante de celle utilisée par les savants allemands.

Nous traitons notre bromofluorénone F. 142° par l'ammoniaque, en solution aqueuse à 22 0/0, à 200° environ, pendant 25 heures, en présence de traces de chlorure cuivreux comme catalyseur d'amination (4). Nous obtenons une aminofluorénone F. 155°, comme celle décrite par Diels (5) et qui, réduite en milieu hydroalcoolique par la poudre de zinc, conduit à l'aminofluorénol F. 196° encore identique à celui obtenu par Diels. Or, la constitution de l'aminofluorénone de Diels est établie puisque ce savant arrive à cette aminofluorénone par oxydation du 2-nitrofluorène et réduction du groupe nitré en groupe aminé et que la constitution du 2-nitrofluorène est rigoureusement démontrée (6), depuis 1884 par Strasburger.

De plus, notre bromofluorène F. 110°, point de départ de cette série de dérivés, donne par amination par l'ammoniaque aqueuse à 180°, en présence de chlorure cuivreux, de l'aminofluorène F. 126° déjà obtenu par Diels et de constitution également connue : 2-amino.

Comme dernier argument, nous avons tenu à préparer le bromofluorène par la réaction de Sandmeyer : diazotation du 2-aminofluorène de Diels et traitement par HBr en milieu de bromure cuivreux. Nous obtenons un bromofluorène qui, recristallisé de l'alcool à 95°, fond à 111°,5.

Dosage du brome. — Subst., 0gr,2451 ; AgBr, 0gr,1864. — Calculé : Br 0/0, 32,65. — Trouvé : 32,36.

Ceci confirme notre résultat, dans l'expérience reprise de Matthews et Hodgkinson. Ce bromofluorène F. 111°,5, par oxydation au mélange acétochromique, nous a fourni régulièrement, et avec un rendement sensiblement quantitatif, la 2-bromofluorénone dont le point de fusion confirmé est 142-143°. Cette cétone mélangée à la bromofluorénone obtenue par oxydation du bromofluorène de bromuration directe, n'en altère pas le point de fusion.

(1) *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, 1911, t. **32**, p. 164.
(2) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3751 et 3767.
(3) J. Schmidt et Junghaus, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3558 et 3568.
(4) D. R. P. 204951, Fdl. IX, p. 116.
(5) *D. ch. G.*, 1901, t. **35**, p. 1764.
(6) *D. ch. G.*, 1884, t. **17**, p. 107.

Il était tout naturellement indiqué de passer de cette 2-bromofluorénone à ses dérivés les plus proches, de façon à retomber sur des corps connus et de constitution établie et, par cette méthode de recoupement, d'assurer les résultats acquis.

Nous avons tout d'abord hydrogéné cette bromofluorénone F. 142° (1) en bromofluorénol, par la poudre de zinc en milieu ammoniaco-alcoolique. Mais chose a priori curieuse, nous obtenons un produit parfaitement incolore F. 129°,

Analyse. — Subst., 0gr,1115; AgBr, 0gr,0791. — Calculé : Br 0/0, 30,65. — Trouvé : 30,20.

alors que J. Schmidt et Bauer décrivent le bromofluorénol (non analysé) comme fusible à 101-102°. Par contre, en acétylant notre bromofluorénol, nous obtenons l'acétylbromofluorénol fusible comme celui de ces auteurs à 70-72°. Mais, en regardant les choses de plus près, si nous considérons le mode d'obtention du bromofluorénol des auteurs allemands, consistant à saponifier le dérivé acétylé par l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, nous concevons qu'ils ont dû obtenir, non le bromofluorénol lui-même, mais son éther chlorhydrique, puisque le chauffage des fluorénols avec les acides halogénés constitue une excellente méthode de préparation des 9-halogénofluorènes. Et de fait, en chauffant notre bromofluorénol F. 129° avec de l'acide chlorhydrique concentré, nous obtenons un produit F. 100-102° après cristallisation dans l'alcool, point correspondant au pseudobromofluorénol des auteurs allemands.

Analyse. — Subst., 0gr,0530 ; halogénures d'argent. — Trouvé : 0,0634. — Calculé : 0,0634.

Résumé. — Nous donnons dans le tableau ci-dessous la liste des

	Constantes observées	Constantes précédentes
2-Bromofluorène	111°5	101-102°
2-Bromofluorénone (2)	142-143°	104° et 134°
Dibromofluorène	162-163	162-163°
Dibromofluorénone	197-198	197°
2-Aminofluorène	126°	126
2-Aminofluorénone	156	156
2-Aminofluorénol	196	196
2-Bromofluorénol	129-130	100-102
2-Bromofluorénol, dérivé acétylé	70-72°	70-72°
2-Bromofluorénol, éther chlorhydrique	100-102	décrit comme 2-bromofluorénol

(1) Les expériences ont porté sur la bromofluorénone préparée par oxydation du bromofluorène de bromuration directe du fluorène.

(2) Il est bon de signaler la coïncidence des points de fusion de notre 2-bromo-fluorénone et d'une dibromofluorénone α décrite par Holm, *D. ch. G.*, 1883, t. 16, p. 1081, mais qui n'a pas été retrouvée depuis.

dérivés auxquels nous sommes arrivés, avec les constantes observées, comparées aux constantes précédemment décrites dans la littérature.

Remarque I. — L'halogène se place dans la même position par introduction soit dans le fluorène, soit dans la fluorénone.

Remarque II. — La mobilité de l'halogène est déclanchée, dans la série fluorénique comme dans la série benzénique, par les sels cuivreux, vis-à-vis de l'ammoniaque.

B. — *Bromonitrofluorène et dérivés.*

On connaît les remarquables propriétés des dérivés nitrohalogénés de la série benzénique en tant que produits servant à préparer les matières intermédiaires pour colorants. Il nous a paru intéressant d'introduire ces substituants halogénés et nitrés dans le squelette fluorénique afin d'arriver aux matières intermédiaires correspondantes dans cette série à chromophore hydrocarboné puissant.

La nitration du bromofluorène s'effectue très facilement par action d'un mélange acétonitrique, au bain-marie bouillant. On obtient le dérivé mononitré en aig. jaune pâle, presque incolores, fusibles à 236°, après cristallisation dans le benzène bouillant.

Dosage de Br. — Subst., $0^{gr},2367$; AgBr, $0^{gr},1549$. — Calculé : Br 0/0, 27,59. — Trouvé : 27,84.

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},2530$; Vol. $10^{cc},4$; T 11°; pression 740 mm. T 12°. — Calculé : N 0/0, 4,83. — Trouvé : 4,74.

Dosage de C et d'H. — Subst., $0^{gr},2999$; CO^2, $0^{gr},5903$; H^2O, $0^{gr},0704$. — Calculé : C 0/0, 53,79. — Trouvé : 53,68. — Calculé : H 0/0, 2.75. — Trouvé : 2,65.

Détail intéressant à noter : la séparation du dibromofluorène d'avec le monobromofluorène, si difficile à réaliser complètement comme nous l'avons vu précédemment, s'effectue avec aisance au moyen du dérivé bromonitré qui précipite pur après une seule cristallisation.

Par réduction du groupe nitré au moyen de la poudre de zinc et de l'alcool ammoniacal, on obtient commodément le dérivé aminobromé en petites aiguilles, pratiquement incolores lorsqu'elles viennent d'être recristallisées de l'alcool dilué, mais qui, par un séjour de plusieurs mois en flacon bouché, prennent une coloration jaune brunâtre. Elles fondent à 146°.

Dosage de Br. — Subst., $0^{gr},2251$; AgBr, $0^{gr},1609$. — Calculé : Br 0/0, 30,77. — Trouvé : 30,42.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},1778$. Vol. $7^{cc},9$ à 12°. Pression 740,5 à 11°. — Calculé : N 0/0, 5,38. — Trouvé : 5,10.

Nous transformons le bromonitrofluorène en bromonitrofluorénone par oxydation par le mélange acétochromique. Cette cétone fond à 230°, cristallise en belles aiguilles d'un jaune vif et donne

une oxime d'un jaune plus pâle, fusible à 249°. Or une bromonitrofluorénone a déjà été préparée par Schmidt et Bauer (1), elle possède le même point de fusion que la nôtre; la même identité a lieu pour le point de fusion des oximes, et ces auteurs admettent que le brome est en 2 et le nitro en 7 (2). Nous pouvons donc conclure, au moins provisoirement, que par nitration du 2-bromofluorène le groupe nitro se place en 7; du reste, nous nous proposons d'établir cette constitution par la suite.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,1914; AgBr, 0gr,1192. — Calculé: Br 0/0, 26,32. — Trouvé: 26,50.

Dosage de N. — Subst., 0gr,2106; Vol. 8cc,5 à 13°. Pression 743,5 à 11°. — Calculé: N 0/0, 4,57. — Trouvé: 4,68. — *Dosage de C et de H.* — Subst., 0gr,2936. CO^2, 0gr,5519; H^2O, 0gr,0494. — Calculé: C 0/0, 51,31. — Trouvé: 51,26. — Calculé: H 0/0, 1,97. — Trouvé: 1,88.

La bromonitrofluorénone réduite par l'hydrogène sulfuré en milieu ammoniaco-alcoolique conduit à l'aminofluorénone, aiguilles rouge-brunâtre à reflets métalliques, F. 233-234° alors que l'aminofluorénone est nettement violette. Il y a donc une action hypsochrome de l'atome de brome, comme lorsque l'on passe de l'indigo au dibromoindigo.

Dosage de Br dans l'aminobromofluorenone. — Subst., 0gr,0958; AgBr, 0gr,0654. Calculé: Br 0/0, 29,19. — Trouvé: 29,05.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2288. Vol. 10cc,6 à 20°. Pression 738 mm. à 19°. — Calculé: N 0/0, 5,11. — Trouvé: 5,10.

Si, pour réduire la bromonitrofluorénone, nous employons le même milieu que précédemment, mais comme réducteur, la poudre de zinc, les groupes nitro et cétonique sont tous deux attaqués, et l'on arrive à un bromoaminofluorénol jaune pâle F. 186-187°. Etant donnée la faible coloration de ce corps, nous ne pouvons, par un examen superficiel à l'œil, fixer l'influence chromogénique du brome par rapport à l'aminofluorénol et la détermination des spectres d'absorption dans l'ultra-violet s'impose.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,1279; AgBr, 0gr,0866. — Calculé Br 0/0, 28,97. — Trouvé: 28,81.

Dosage de N. — Subst., 0gr,1745. Vol. 7cc,75 à 21°. Pression 742,5 à 18°. — Calculé: N 0/0, 5,07. — Trouvé: 4,91.

Nous nous proposons d'utiliser les différents dérivés aminés que nous venons de faire connaître à la synthèse de colorants et l'étude des dérivés chlorés correspondants, déjà avancée au laboratoire, fera l'objet d'une prochaine publication.

(1) *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 3755.

(2) En réalité, les savants allemands donnent comme démontrées ces positions des substituants nitro et bromo dans la fluorénone, se réservant de publier le mode de préparation, d'où découle, pensons-nous, la constitution de la 2.7-bromonitrofluorénone; mais, à notre connaissance, ce mémoire n'a pas encore paru dans la littérature.

N° 10. — Sur quelques dérivés du fluorène; par MM. A. KORCZYNSKI, G. KARLOWSKA et L. KIERZEK

(5.11.1926.)

Le but de nos recherches était d'obtenir, par la copulation de deux molécules de fluorène dans la position 2, un bi-fluorényle de la formule $C^6H^4.C^6H^3.C^6H^3.C^6H^4$ (avec deux ponts CH^2). Cette combinaison serait plus intéressante que celles qui se composent des radicaux phényliques, comme le terphényle, le bi-diphényle, etc., parce qu'elle serait facilement transformable par ses groupes méthyléniques. Entre autres, on pourrait essayer d'unir deux molécules d'un tel bifluoréuyle au moyen des atomes de carbone des groupes méthyléuiques d'une manière analogue à celle qui conduit au bi-diphényléthène en partant du fluorène.

Dans les essais de copulation des molécules du fluorène en position 2, on retrouve les mêmes difficultés avec lesquelles on doit lutter en général eu copulant les anneaux aromatiques. Déjà Ullmann a prouvé (1) que la méthode de Fittig, appliquée au bromobenzène donne à peine un rendement de 10 0/0 et que l'emploi du cuivre au lieu de sodium donne des résultats bien meilleurs. Gerngross et Dunkel (2) et aussi Pummerer et Bittner (3) ont essayé des méthodes analogues en se servant du cuivre pour obtenir des combinaisons qui se composent d'un plus grand nombre de groupes phényliques. Ils ont trouvé que la méthode ne réussit pas.

D'autre part les méthodes qui ont une application très étendue dans les expériences de condensation, c'est-à-dire celles qui se basent sur l'action des températures élevées ou du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures non substitués n'ont plus d'application dans le cas considéré. En appliquant ces méthodes on ne connaît pas *a priori* la position dans laquelle s'unissent les molécules, et on peut prévoir des complications. La fixation de la structure de ces produits exige des études particulières qui souvent sont bien difficiles.

Puisque le problème d'enchaînement des anneaux présente un certain intérêt au point de vue théorique, on a souvent cherché à résoudre ce problème par des réactions spéciales dans chaque cas particulier (4), mais jusqu'à présent on ne connaît pas une méthode générale.

Afin de copuler les molécules du fluorène dans la position choisie *a priori*, c.-à-d. dans la position 2, nous rencontrons aussi les difficultés causées par le caractère spécifique de quelques substituants placés dans cette position.

La plus simple voie dans ces expériences paraît être celle qui emploierait les dérivés halogénés, mais nous ne connaissons aucun

(1) *Lieb. Ann.*, 1904, t. **332**, p. 38.
(2) *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 739.
(3) *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 84.
(4) GERNGROSS et DUNKEL, *loc. cit.*; PUMMERER et BITTNER, *loc. cit.*

halogéno-fluorène qui contienne certainement l'halogène dans la position 2. Par ex. la position du brome dans le bromofluorène qui se forme par la bromuration directe (1), est indiquée par un x dans la dernière édition du manuel de Beilstein, alors que le produit de la bromuration subséquente y est désigné comme dibromo-2.7-fluorène. Le bromofluorène obtenu de la manière décrite n'est pas pur, il contient du bibromofluorène et de l'hydrocarbure inaltéré. Nous n'avons trouvé dans la littérature aucun iodofluorène.

Nous avons alors essayé d'obtenir les halogéno-2-fluorènes au moyen de la réaction diazoïque partant de l'amino-2-fluorène, qui est facile à préparer. Mais la combinaison diazoïque provenant de cette amine s'est montrée excessivement stable. Nous n'avons pu préparer de celle-ci, non seulement les chloro- et bromo-fluorène mais non plus l'iodofluorène, et ce fait s'ajoute à l'observation de Fortner (3), qui observa que le fluorène-nitrile ne se produit pas dans la réaction normale de Sandmeyer; il arriva à l'obtenir seulement par le chauffage de la combinaison moléculaire du cyanure du diazofluorène avec le cyanure cuivreux. Même la formation du sulfocyanure rencontre des difficultés, et l'unique combinaison qui se forme facilement par la réaction diazoïque est l'azidofluorène (4).

Nous avons essayé alors d'effectuer les transformations du composé diazoïque, qui pourraient conduire à la formation du bi-fluorényle. Ainsi Möhlau et Bucherer (5) ont obtenu le diphényle en laissant agir le chlorure du diazobenzène en présence de chlorure d'aluminium et aussi Niementowski (6), et Ullmann et Forgan (7) ont préparé le dinitro-diphényle par action du chlorure de nitrodiazobenzène sur le cuivre ou en solution froide du chlorure cuivreux. L'application de ces méthodes au chlorure du diazofluorène n'ont pas donné le résultat cherché.

La méthode de Gerngross et Dunkel (8), qui consiste dans le chauffage du sel diazoïque avec l'acide acétique et l'acide formique anhydre n'a pas conduit à la copulation des anneaux. Nous avons trouvé d'autres résultats qui seront publiés ultérieurement.

Aucun résultat positif n'ont fourni les essais de préparer l'iodofluorène par action d'iode en présence d'oxyde mercurique, et aussi les essais de mercurer le fluorène dans le but de transformer la combinaison mercurique en iodofluorène. Le fluorène réagit en effet avec l'iode (réaction qui s'explique par la présence du substituant CH^2 dans le noyau benzénique, substituant qui joue le rôle d'une chaîne latérale) (9), mais la réaction se fait très lentement et, après 4 heures d'ébullition, à peine 10 0/0 de l'iode entre en réaction.

(1) Hodgkinson et Matthews, *Journ. Chem. Soc.*, 1885, t. **43**, p. 165.
(2) Diels, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1758.
(3) Fortner, *Mon. f. Chem.*, 1903, t. **25**, p. 448.
(4) Korczynski, *Bull. Soc. chim.* [4], 1924, t. **35**, p. 1186.
(5) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 1994.
(6) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3328.
(7) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3802; comp. Gomberg et collab., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 2339; 1926, t. **48**, p. 1372.
(8) *Loc. cit.*
(9) Jöhl, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1522.

Nous avons enfin obtenu l'iodo-2-fluorène avec un bon rendement en traitant la fluorénylhydrazine par une solution d'iode en iodure de potassium. On ne peut enlever l'halogène de cette combinaison, ni par action du cuivre dans le nitrobenzène bouillant, ni par le chauffage à 300° dans un autoclave. Dans le dernier cas, il s'est formé, par une condensation d'une autre nature, un mélange de combinaisons.

Le cuivre provoque sans doute plus facilement la scission de l'hydrogène méthylénique que de l'halogène de la position 2, ce qui conduit à la formation de composés bi-diphénylo-éthaniques et bi-diphényléno-éthaniques. Nous n'avons pu isoler de ce mélange aucun composé exempt d'halogène, outre de petites quantités de fluorène.

Ensuite nous avons soumis l'iodo-2-fluorène à la réaction de Grignard puisqu'elle conduit souvent à une copulation des radicaux liés avec le groupe MgHal, mais on n'a pas pu réaliser cette réaction.

NO² CO

+ O

NO² CH² → NO² CHBr + H → NH² CH²

+ Cu

NO² NO² CH—CH + O → NO² NO² C=C

Nous avons aussi essayé de préparer un composé qui, outre un halogène, renfermerait encore un nitrogroupe par quoi la labilité de l'halogène serait augmentée.

Nous avons bromé le 2-nitrofluorène, espérant obtenir le nitro-2-bromo-7-fluorène, mais le brome avait occupé la position 9. On s'en est assuré par les réactions suivantes : L'oxydation du composé nitrobromé fournit la nitro 2-fluorènone, tandis que la réduction donne l'amino-2-fluorène, et le chauffage avec du cuivre dans la solution nitrobenzénique conduit à la formation de dinitro-bi-diphénylène-éthane qui, par une ébullition prolongée, se transforme en bi-nitrophénylène-éthène.

Ces réactions sont reproduites par le schéma ci-dessus.

Une autre voie qui pourrait amener à la formation des produits cherchés, par l'intermédiaire du composé hydrazoïque et la transformation benzidinique, ne donne pas l'effet désiré parce que le nitrofluorène subit, dans un milieu alcalin, une facile réduction en amine, ou il fournit l'azoxyfluorène presque insoluble qui échappe à l'action réductrice. Nous avons alors préparé les diazoaminocomposés du fluorène et de la fluorénone afin de les soumettre à la réaction de Heusler (1) et Hirsch (2). Ces auteurs ont obtenu le diphényle en chauffant le diazoaminobenzène dans la paraffine ou l'aniline. En copulant l'azocomposé avec l'amine en solution faiblement acétique, on a obtenu le diazoaminofluorène, la diazoaminofluorénone et la diazofluorène-aminofluorénone (diazofluorénone. aminofluorène); la réaction se passe donc d'une manière analogue à celle des dérivés benzéniques et non comme chez les dérivés naphtaléniques. Les diazoaminocomposés obtenus diffèrent de ceux qui dérivent du benzène par une plus grande stabilité ; ils ne se transforment pas en composés aminazoïques et aminobifluoréniques.

Nous avons aussi observé le fait que le p. f. du composé :

N——N——N
H
CO   CH²

qui a été préparé par action du chlorure de diazofluorène sur l'aminofluorénone, diffère de celui du composé produit par la copulation du chlorure de diazofluorénone sur l'aminofluorène. Hantzsch (3) a cité des cas analogues parmi les diazoaminodérivés de la série du benzène, par ex. chez le *p*-bromodiazoaminobenzène. Ce phénomène est trop insuffisamment connu pour qu'on puisse affirmer qu'il existe deux isomères.

(1) *Lieb. Ann.*, 1890, t. **260**. p. 229.
(2) *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1974.
(3) *D. ch. G.*, 1903, t. 30, p. 1394.

Les essais décrits pour obtenir un bifluorène, et qui n'ont pas donné jusqu'à présent un résultat positif, montrent d'une manière précise que la constitution chimique des corps employés dans les réactions classiques, a un rôle des plus importants.

Partie expérimentale.

Iodo-2-fluorène (formule développée : deux noyaux benzéniques liés, I sur un noyau, pont CH^2)

On a fait bouillir au reflux, pendant 4 heures, 4 gr. de fluorène avec 4 gr. d'iode, 5 gr. d'oxyde mercurique et 100 cc. d'alcool. Après avoir filtré la solution on l'a concentrée par distillation d'une partie du solvant. Après addition d'une solution aqueuse d'iodure de potassium il s'est précipité un corps jaunâtre qu'on a lavé soigneusement et cristallisé dans l'acide acétique. Le produit était un corps blanc cristallin qui fondait à 112°.

Il contenait seulement 1,5 0/0 d'iode, ce qui prouve que le fluorène a été seulement partiellement iodé. L'emploi de l'acide iodique à la place de l'oxyde mercurique a donné pareillement un résultat négatif; l'action d'iode en acide sulfurique concentré produit la sulfonation du fluorène. On a donc obtenu l'iodo-2-fluorène de la manière suivante;

34 gr. du chlorhydrate de la fluorénylhydrazine pulvérisé ont été chauffés à 60° dans une solution de $19^{gr},2$ d'iodure de potassium. On a versé l'émulsion ainsi obtenue dans un mélange de 90 gr. d'iode, 20 gr. d'iodure de potassium et 500 gr. d'eau. On a chauffé ensuite à 90° le liquide obtenu qui mousse pendant le chauffage et dépose un corps cristallin. Après le refroidissement du mélange on a recueilli le précipité, on l'a lavé avec la solution d'iodure de potassium et on l'a traité par l'alcool bouillant avec du charbon animal.

L'iodofluorène cristallise dans le liquide filtré sous forme de très petites lamelles qui fondent à 128°; il se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique.

Analyse. — $0^{gr},1357$ ont donné $0^{gr},1093$ AgI. — Calculé pour $C^{13}H^{9}I$: I 0/0 43.4 — Trouvé : I 0/0, 43,5.

La solution éthérée d'iodo-2-fluorène chauffée à l'ébullition avec du magnésium activé pendant 48 heures n'a pas réagi.

Iodo-2-fluorènone (formule développée : deux noyaux benzéniques liés, I sur un noyau, pont CO)

1 gr. d'iodo-2-fluorène et 10 gr. de bichromate de potassium ont été chauffés en solution acétique pendant une demi-heure jusqu'à une faible ébullition. Le produit versé dans de l'eau, il s'est séparé des cristaux qui ont été traités avec du charbon animal et cristallisés

dans l'acide acétique. L'iodofluorénone forme des aiguilles jaunes qui fondent à 142-143°.

Analyse. — 0gr,1505 ont donné 0gr,1151 AgI. — Calculé pour $C^{13}H^{7}IO$: I 0/0, 41,4. — Trouvé : I 0/0, 41,3.

Phénylhydrazone de l'iodo-2-fluorénone. — 1 gr. d'iodo-2-fluorénone dissoute dans une petite quantité d'alcool a été porté à l'ébullition pendant 10 minutes avec un petit excès de phénylhydrazine (0gr,5). De la solution refroidie se séparent des cristaux jaunes qui fondent à 146°.

Analyse. — 0gr,1040 ont donné 6cc,4 N ($t = 20°$, $P = 741$ mm.) — Calculé pour $C^{19}H^{13}N^{2}I$: N 0/0, 7,0. — Trouvé : N 0/0, 7,1.

Bromuration du fluorène. — Employant le mode opératoire de Hodgkinson et Matthews (1) nous avons obtenu un produit qui, pendant la cristallisation dans l'alcool, s'est montré comme un mélange de fluorène, de bromo-fluorène et de dibromo-2.7-fluorène; ses fractions particulières fondent dans les limites 100-150°. Nos essais d'isoler le bromo-2-fluorène en partant de 20-40 gr. du produit bromé sont restés sans succès. Le P. F. 101-102° du bromofluorène de Hodgkinson et Matthews comparé avec celui du fluorène (115°) et de l'iodo-2-fluorène (128°) pourrait aussi accuser que les auteurs cités n'ont pas obtenu une combinaison pure.

La transformation du bromhydrate de la fluorénylhydrazine en bromofluorène au moyen du sulfate de cuivre (2) n'a pas fourni le résultat désiré. 12 gr. du bromhydrate et 25 cc. d'acide bromhydrique (1,104) en 100 cc. d'eau ont été chauffés à 80°; cette solution fut versée dans la solution de 100 gr. de sulfate cuivrique en 100 cc. d'eau. Le produit obtenu a été identifié avec le fluorène.

Action du cuivre sur l'iodo-2-fluorène. — On a chauffé pendant 3 heures, à 300°, 10 gr. d'iodofluorène avec un excès de cuivre en poudre et une trace d'iode. Après avoir épuisé le produit avec du nitrobenzène on a filtré le liquide et on a chassé le solvant par un courant de vapeur d'eau. Le résidu a été traité avec de l'acide nitrique dilué, séché et épuisé dans un appareil de Soxhlet avec de l'alcool pour séparer l'iodofluorène inaltéré. Le résidu ainsi traité est coloré en jaune-brun, contient de l'iode et ne sublime pas même sous la pression de 2 mm. Les essais d'isoler de ce produit un corps homogène qui ne contiendrait pas d'iode ainsi que d'isoler une combinaison avec l'acide picrique n'ont pas donné le résultat cherché.

Nitro-2-bromo-9-fluorène

On a dissout 11 gr. de nitro-2-fluorène dans 300 cc. d'acide acétique et après avoir ajouté 8gr,4 de brome on a fait bouillir pendant 3 heures. Quand la réaction fut finie, on a versé le liquide dans l'eau et le précipité fut purifié par cristallisation dans l'alcool. Le

(1) *Loc. cit.*
(2) GATTERMANN et HÖLZL, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 1074.

nitrobromofluorène se sépare de l'alcool en aiguilles longues jaunâtres qui fondent à 143°.

Analyse. — $0^{gr},1489$ ont donné $8^{cc},2$ N ($t = 15°$, $P = 766$ mm.); $0^{gr},1499$ donnent $0^{gr},0970$ AgBr. — Calculé pour $C^{13}H^{8}NO^{2}Br$: 4,8 0/0 N, Br, 0/0, 27,5. — Trouvé : N 0/0, 4,8; Br 0/0, 27,5).

La constitution de ce corps a été déterminée de la manière suivante :

1 gr. du bromonitrofluorène a été dissout en 50 cc. d'acide acétique et bouilli pendant 45 minutes avec 6 gr. de bichromate de soude. Après le refroidissement il se sépare des cristaux jaunes, qui ont été lavés avec de l'acide acétique et cristallisés dans le même solvant. Les cristaux obtenus ont la forme d'aiguilles ou de lamelles, ne renferment pas de brome et fondent à 222°. Le produit est le nitro-2-fluorènone comme l'analyse et le P. F. le montrent.

Analyse. — $0^{gr},1389$ ont donné $7^{cc},2$ N ($t = 14°$, $P = 751$ mm.). — Calculé pour $C^{13}H^{7}O^{3}N$: N 0/0, 6,2. — Trouvé : N 0/0, 6,1.

On a dissout 1 gr. du nitrobromofluorène en acide acétique et on a progressivement ajouté 10 gr. de zinc en poudre et 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Après une demi-heure d'ébullition on a obtenu une solution incolore qu'on a filtrée et mélangée avec de l'acide sulfurique étendu. Les lamelles incolores qui se sont précicipité furent recueillies, traitées avec de l'ammoniaque diluée, lavées avec de l'eau et cristallisées dans l'alcool étendu. On a obtenu des aiguilles incolores, qui ne renferment pas de brome; leur P. F. 125° et l'analyse montre que le produit est l'amino-2-fluorène.

Dinitro-2.2'-bi-diphénylène-éthane

NO^2 NO^2

CH—CH

$8^{gr},3$ de nitrobromofluorène dissous en 50 cc. de nitrobenzène ont été chauffés à l'ébullition pendant 1-2 heures avec 9 gr. de cuivre en poudre. Après la filtration on a chassé le nitrobenzène au moyen d'un courant de vapeur d'eau et on a fait bouillir la solution du résidu avec de l'acide acétique et du charbon animal. Dans le filtrat cristallise le produit avec un bon rendement. Les cristaux sont presque insolubles en alcool, peu solubles en acide acétique; ils forment des aiguilles jaunâtres qui fondent à 257-258°.

Analyse. — $0^{gr},1766$ ont donné $0^{gr},4801$ CO^2 et $0^{gr},0592$ H^2O. — $0^{gr},1367$ ont donné $7^{cc},7$ N ($t = 18°$, $P = 750$ mm.). — Calculé pour, $C^{26}H^{16}N^{2}O^{4}$: C 0/0, 74,2; H 0/0, 3,8; N 0/0, 6,6. — Trouvé : C 0/0, 74,1; H 0/0, 3,7; N 0/0, 6,5.

Le dinitro-bi-diphénylène-éthane, chauffé à 150-180° avec du PbO ou PbO^2 produit un sublimé jaune, qui fond à 222°. Ce dernier composé se forme aussi par l'oxydation avec le bichromate de soude en solution acétique. On l'a identifié avec la nitro-2-fluorénone.

Dinitro-2.2'-bi-diphénylène-éthène

NO^2 NO^2

C=C

1 gr. du composé précédent a été dissout dans 20 gr. de nitrobenzène et porté à l'ébullition au reflux pendant 5 heures. Après le refroidissement il se se sépare de petites aiguilles rouge cinabre. Le dinitro-bi-diphénylène-éthène est très peu soluble dans les solvants organiques communs et ne fond pas à 360°.

Analyse. — 0gr,1450 donnent 8cc,5 N ($t = 14°$, P = 742 mm.) — Calculé pour $C^{26}H^{14}N^2O^4$: N 0/0, 6,7. — Trouvé : N 0/0, 6,8.

Diazoamino-2.2'-fluorène

H-N——N═══N

CH^2 CH^2

On a versé la solution alcoolique de 1gr,8 d'aminofluorène et de 5 gr. d'acétate de potassium dans une solution aqueuse concentrée de 2gr,2 de chlorure de diazofluorène. Il se sépare immédiatement un corps de couleur jaune orange soluble dans l'acétone et dans l'alcool. On l'a fait bouillir dans ce dernier solvant avec du charbon et après avoir filtré la solution on a ajouté de l'eau jusqu'à opalescence. Il s'est séparé un corps microcristallin jaune qui fond à 193°.

Analyse. — 0gr,1598 ont donné 15cc,0 N ($t = 20°$, P = 764 mm.); 0gr,0630 donnent 4cc,1 N diazoïque. — Calculé pour $C^{26}H^{19}N^3$: N 0/0, 11,2; N diazoïque 0/0, 7,5. — Trouvé : N 0/0, 11,0; N diazoïque 0/0, 8,1.

Les efforts pour transformer le diazoaminofluorène en aminoazofluorène par chauffage avec la solution alcoolique de l'aminofluorène et de son chlorhydrate ont été sans résultat.

Diazoamino-2.2'-fluorènone

N=N—NH

CO CO

On a versé la solution alcoolique de 1gr,9 d'aminofluorènone et de 6 gr. d'acétate de potassium dans une solution aqueuse concentrée de 2gr,4 de chlorure de diazofluorènone. Le précipité rouge a été recueilli et purifié par le charbon animal en solution pyridinique. Le diazoaminofluorènone forme de très petites lamelles rouges solubles dans l'aniline, le nitrobenzène et la pyridine qui fondent à 238-239°; une quantité de quelques centigrammes chauffés directement dans la flamme explose faiblement.

Analyse. — 0gr,1527 ont donné 13cc,6 N ($t = 19°$, $P = 766$ mm); 0gr,0806 ont donné 5cc,1 N diazoïque ($t = 16°$, $P = 758$ mm.). — Calculé pour $C^{26}H^{15}O^{2}N^{3}$: N 0/0, 10,4; N diazoïque 0/0, 7,0. — Trouvé : N 0/0, 10,5; N diazoïque 0/0, 7,4.

H

N—N—N

Diazofluorène-2-amino-2-fluorènone

(Diazofluorènone-2-amino-2'-flluorène)

CO CH²

I — On a versé une solution alcoolique de 1gr,8 d'aminofluorène et de 6 gr. d'acétate de potassium dans la solution aqueuse concentrée de 2gr,4 de chlorure de diazofluorènone. Le précipité a été cristallisé dans la pyridine étendue. La combinaison forme de très petites lamelles rouges, qui sont solubles dans le nitrobenzène et la pyridine et ne se dissolvent pas dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elle fond à 212°.

Analyses. — 0gr,1216 ont donné 11cc,0 N ($t = 18°$, $P = 767$ mm.); 0gr,0758 ont donné 5cc,2 N diazoïque ($t = 15°$, $P = 758$ mm.). — Calculé pour $C^{26}H^{17}ON^{3}$: N 0/0, 10,8; N diazoïque 0/0, 7,3. — Trouvé : N 0/0, 10,7; N diazoïque 0/0, 8,1.

II. — On a copulé le chlorure du diazofluorène avec 1gr,9 de l'aminofluorénone de la manière décrite plus haut. Le produit obtenu a la même apparence que le précédent; il possède cependant un point de fusion de 230°.

Analyse. — 0gr,1286 ont donné 11cc,9 N ($t = 19,°$ $P = 744$ mm.); 0gr,800 ont

donné 5^{cc}, 4N diazoïque ($t = 23°$, $P = 754$ mm.). — Calculé pour $C^{20}H^{17}ON^{3}$: N 0/0, 10,8; N diazoïque 0/0, 7,3, — Trouvé : N 0/0, 10,6; N diazoïque 0/0, 7,7.

La différence entre les points de fusion des deux corps précédents peut s'expliquer, soit par leur structure moléculaire diverse (1), soit par la présence de traces d'impuretés. Les diazocomposés qui ont été employés dans la réaction subissent une décomposition lente dans la solution alcoolique d'acétate du sodium ou potassium, formant un mélange des combinaisons oxyazoïques. La présence des impuretés dans le produit est alors possible.

Diméthylamino-4-benzène-azo-2-fluorène

—N=N— —N(CH^3)^2

CH^2

On a versé une solution de 2 gr. de chlorure de diazofluorène dans 75 cc. d'alcool avec 1^{gr},2 de diméthylaniline. Il se forme à la température ordinaire un précipité orange qui fut cristallisé dans l'acétone diluée. La combinaison azoïque forme de petits cristaux jaune orange fondant à 227°. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une couleur carmin de ton violet.

Analyse. — 0^{gr},1052 donnent 12^{cc},0 N ($t = 20°$, $P = 755$ mm.) — Calculé pour $C^{21}H^{19}N^{3}$: N 0/0, 13,4. — Trouvé : N 0/0, 12,2.

Diméthylamino-4-benzène-azo-2-fluorènone

—N=N— N(CH^3)^2

CO

On a obtenu ce composé de la même manière que le précédent en partant de quantités équimoléculaires de la diméthylaniline et de chlorure de diazofluorènone.

Analyse. — 0^{gr},1230 ont donné 13^{cc},4 N ($t = 18°$, $P = 752$ mm.). — Calculé pour $C^{21}H^{17}ON^{3}$: N 0/0, 12,8. — Trouvé : N 0/0, 12,6.

(Institut de chimie organique de l'Université de Poznan.)

N° 11. — Action de l'acide sulfurique sur le pérylène ; par M. Charles MARSCHALK.

(26.11.1926).

Dans la demande du brevet allemand K. 87795, déposée par la maison Kalle, à la date du 3 décembre 1923, et publiée le 8.4.1926, il est question d'un colorant à cuve noir brun, obtenu par l'action

(1) HANTZSCH, *loc. cit.* H. GOLDSCHMIDT et BARDACH, *D. ch. G.* 1892, t. 25, p. 1347.

de l'acide sulfurique concentré sur le pérylène, à des températures voisines de 190° C. La préparation d'un disulfopérylène par l'action de l'acide sulfuriqueconcentré sur le pérylène à 60° a été également décrite dans cette demande.

Nous tenons à signaler que nous avons fait les mêmes observations au cours de nos recherches sur le pérylène, effectuées au Laboratoire scientifique de la Compagnie Nationale de Matières colorantes et de Produits chimiques.

Nous avons pris date de la première observation dans un pli cacheté déposé le 4 avril 1923, à l'Office National de la propriété industrielle, c'est-à-dire antérieurement à la demande du brevet de Kalle.

En voici l'extrait :

« On a remarqué qu'en traitant le pérylène à chaud par l'acide « sulfurique concentré, on obtient des corps de constitution vrai- « semblablement quinonique, qui sont des colorants à cuve tei- « gnant le coton en noir solide au lavage.

« Exemple :

« Une partie de pérylène finement pulvérisé est introduite à froid « dans 30 parties d'acide sulfurique à 66° Bé. La couleur verdit, « puis brunit, devient violet rouge, et ensuite bleue lorsqu'on « chauffe vers 180-200° C. On suit l'opération par des prises que l'on « verse dans l'eau; le produit qui se sépare est noir, on le filtre, « lave et traite par l'hydrosulfite alcalin. On arrête l'opération, « lorsque ce produit y est soluble. La cuve est rouge violacé, le « coton est teint en noir.

« La totalité de la masse est alors coulée dans un excès d'eau, « filtrée et lavée... »

Le pérylène est en effet un carbure aromatique très sensible aux agents oxydants. A température ordinaire déjà, l'acide sulfurique concentré le modifie lentement avec dégagement d'anhydride sulfureux. Aussi, les agents de sulfonation, tels que l'acide sulfurique fumant, la chlorhydrine sulfurique, agissent dans un sens analogue et ne permettent pas d'obtenir convenablement des acides sulfoniques du pérylène.

Ceci explique le fait assez curieux que la sulfonation de ce carbure n'ait pas été décrite plus tôt (1).

Nous avons trouvé que l'on pouvait facilement tourner cette difficulté, en traitant le pérylène par un mélange d'acide sulfurique 100 0/0 et d'acide acétique glacial, à des températures modérées, de préférence entre 60 et 100°, jusqu'à solubilité complète dans l'eau.

On a intérêt à travailler à basse température, pour éviter autant que possible la formation de produits foncés et insolubles dans l'eau.

Le produit de sulfonation du pérylène est, comme nous allons le démontrer, vraisemblablement un mélange d'acides pérylène disulfoniques 3-9 et 3-10.

(1) Nous avons pris date de cette observation dans un pli cacheté déposé à l'Office National de la Propriété Industrielle le 24 février 1923, donc antérieurement au brevet du 3.12.1923.

Acides pérylène-disulfoniques 3.9 et 3.10.

On introduit 10 gr. de pérylène très finement pulvérisé dans un mélange de 60 cc. d'acide sulfurique 100 0/0 et de 60 cc. d'acide acétique glacial.

On maintient dans le mélange une agitation rapide et chauffe à 75-80°, jusqu'à ce qu'une prise d'essai diluée par l'eau et portée à l'ébullition reste presque entièrement soluble.

Le faible précipité noir olive ne doit plus abandonner de pérylène inattaqué à l'acide acétique glacial bouillant.

La sulfonation dure plusieurs heures ; on coule alors la solution jaune olive dans l'eau froide, porte à l'ébullition et filtre.

Le produit de la sulfonation est facilement soluble dans l'eau en donnant des solutions d'un jaune verdâtre, très vif avec forte fluorescence bleu vert, surtout visible en grande dilution.

Par addition de chlorure de sodium au filtrat, on précipite les acides sulfoniques sous forme de leurs sels sodiques.

On filtre, lave à neutralité avec une saumure à 10 0/0, essore et sèche.

Si l'on remplace le chlorure de sodium par du chlorure de potassium, on obtient de manière analogue le sel de potassium correspondant.

Les deux forment des poudres jaunes facilement solubles dans l'eau, en donnant des solutions d'un jaune vif avec fluorescence bleu vert.

Ces solutions ont une bonne affinité pour la laine et la soie qui sont teintes en jaune verdâtre, d'une vivacité remarquable, mais malheureusement très fugace à la lumière.

Du point de vue de la théorie tinctoriale, il nous paraît intéressant de signaler ce cas d'un colorant acide typique, doté d'un pouvoir colorant considérable, et dont la constitution est celle d'un carbure sulfoné sans autres auxochromes.

Le dosage du potassium à l'état de sulfate dans un sel purifié plusieurs fois par précipitation de sa solution aqueuse alcaline concentrée par l'alcool, indique la présence de deux groupes sulfoconjugués dans le noyau pérylénique.

Analyse. — Matière, 0gr,5040 ; K^2SO^4, 0gr,1740. — Trouvé : K 0/0, 15,47. Calculé pour $C^{20}H^{10}O^6S^2K^2$: K 0/0, 15,98.

La solution aqueuse de ce sel ne précipite pas avec $CaCl^2$, $CuSO^4$, $AgNO^3$.

Avec $BaCl^2$, précipité jaune peu soluble dans l'eau.

L'étude approfondie de notre produit de sulfonation du pérylène, notamment l'action substituante du brome sur ce produit, nous a permis de rendre très probable la présence de deux disulfopérylènes isomères. Par la suite, nous avons réussi à séparer ces deux isomères par des salages fractionnés et méthodiques.

Les essais de fractionnement des sulfochlorures préparés avec le produit brut ne nous avaient pas donné satisfaction. Quant à la fusion alcaline, elle donne lieu à des substitutions vraisemblablement anormales, encore à l'étude.

Action du brome sur les acides pérylène-disulfoniques.

Nous avons trouvé que les groupements sulfoconjugués du pérylène cèdent la place aux halogènes avec une facilité surprenante. Le produit de cette substitution par le brome a pu être scindé par cristallisation fractionnée eu deux dibromopérylènes, que nous avons identifiés avec les dibromopérylènes 3 : 9 et 3 : 10 décrits par A. Zinke, F. Linner et O. Wolfbauer. *D. ch. G.*. t. **58**, p. 328.

Ou dissout 5 gr. de pérylène-disulfonate de soude brut dans 30 cc. acide sulfurique 100 0/0.

Après dissolution, on ajoute : 30 cc. acide acétique glacial.

Puis, à température ordinaire : 3 cc. brome.

Il se forme aussitôt un précipité et de l'acide bromhydrique.

Après 3 heures d'agitation, lorsqu'une prise dans l'eau bisulfitée indique l'absence de disulfonate soluble, on coule le mélange dans une solution aqueuse diluée de bisulfite de soude.

Il se forme un précipité jaune olive. On chauffe vers 100°, le précipité s'éclaircit et devient jaune verdâtre.

On filtre, lave et sèche. Rendement 3gr,6 d'une poudre jaune insoluble, dans l'eau et soluble dans les solvants organiques à poin d'ébullion élevé : xylène, nitrobenzène, etc.

Par deux cristallisations du xylène et une recristallisation de la uitrobenzine, on obtient une première fraction d'un produit dont le F. 285° C.

Il se dissout dans l'acide sulfurique 100 0/0 avec coloration bleue, lorsqu'on élève la température de cette solution à 150-170°, la couleur vire au violet, puis au violet rouge.

Il se dégage de l'acide bromhydrique. Par dilution avec de l'eau, on obtient un précipité violet, en forme de petites aiguilles microscopiques Ce produit donne une cuve orangée avec forte fluorescence verte.

Il n'y a aucun doute que le produit initial est identique au dibromopérylène 3 : 9, décrit en premier par Zinke et ses collaborateurs, *D. ch. G.*, t. **58**, p. 328. Il en a le point de fusion et les réactions caractéristiques.

Par concentration des eaux-mères xyléniques de la première cristallisation de notre produit de bromuratiou, nous avous obtenu un produit fondant plus bas. Après deux cristallisations du toluène, dans lequel il est facilement soluble à chaud, il avait un point de fusion de 195-200° C. Il est identique au dibromopérylène 3 : 10 de Zinke, car, par un traitement à l'acide sulfurique concentré à 130-170°, on obtient une quinone, qui donne une cuve rouge sans fluorescence. Purifiée par la cuve et par cristallisation du produit réoxydé dans le nitrobenzène, nous avons obtenu la pérylène-quinone 3 : 10 de Zinke, en petits cristaux jaunes, dont la solution sulfurique est rouge saug, la cuve rouge cerise.

Par benzoylation de sa cuve, nous avons isolé la dibenzoyl-leucopérylènequinone F. 295-296°.

En résumé, nous avons transformé le pérylène disulfoné en un mélange de dibromopérylènes, que nous avons pu identifier avec les dibromopérylènes 3 : 9 et 3 : 10.

Vu qu'il est plus probable que les atomes de brome se soient fixés dans les positions occupées préalablement par les sulfoconjugués, nous pouvions considérer notre substance initiale comme un mélange de disulfopérylène 3 : 9 et 3 : 10 (formule I et II).

Une preuve directe de cette déduction s'imposait néanmoins. Dans ce but, nous avons cherché à isoler du mélange présumé des substances qui, par bromuration, ne donneraient que l'un des deux dibromopérylènes décrits.

L'application à des prises d'essais, des réactions de bromuration et de transformation des dibromopérylènes obtenus en quinones correspondantes, nous a permis de suivre pas à pas la séparation des deux sulfonylpérylènes isomères par des salages fractionnés.

Séparation des acides pérylène-disulfoniques 3 : 9 et 3 : 10.

Le produit brut d'une sulfonation de pérylène est redissous dans le minimum d'eau bouillante. On ajoute du sel marin jusqu'à précipitation d'une première fraction et filtre aussitôt.

Une petite prise d'essai de cette fraction est séchée, puis dissoute dans un tube à essai, dans un peu d'acide sulfurique 100 0/0, on dilue ensuite avec le même volume d'acide acétique glacial et ajoute à température ordinaire un excès de brome. On mélange pendant quelques minutes, puis coule dans l'eau bisulfitée. porte au bouillon et isole le produit bromé.

La solution de celui-ci dans un peu d'acide sulfurique 100 0/0 est chauffée graduellement à 160-170° pendant quelques minutes. puis versée dans l'eau. La couleur du précipité obtenu permet de juger du résultat du fractionnement. Alors que le produit brut de la sulfonation analysé par ce procédé donnait un précipité brun foncé, la première fraction donne une réaction virant déjà au brun violet.

Cette première fraction est donc encore un mélange, on la redissout dans l'eau bouillante et refait un nouveau salage incomplet.

Après avoir répété cette purification 5 fois, nous avons fini par avoir un produit qui, à la prise d'essai décrite, donnait un précipité franchement violet. Le produit de la bromuration cristallisé une fois du nitrobenzène fondait à 285°. Nous étions donc en présence du dibromopérylène 3 : 9 de Zinke et de la quinone qui en dérive.

La fraction la moins soluble dans l'eau de notre produit de sulfonation est donc l'acide *pérylène-disulfonique 3 : 9* (I).

SO^3H SO^3H

SO^3H SO^3H

(I) (II)

Le sel de soude de cet acide forme une poudre microcristalline jaune verdâtre soluble dans l'eau en jaune avec forte fluorescence vert bleu. Il teint la laine en un jaune verdâtre, mais fugace à la lumière.

A la fusion avec la potasse, il donne vers 180° un produit soluble en rouge orange dans l'eau alcaline. Par les acides, il précipite un produit jaune encore soluble dans l'eau chaude et qui est probablement un acide oxy-pérylène-sulfonique.

A température plus élevée vers 250°, les prises dans l'eau deviennent orangées avec forte fluorescence verte. Ces solutions ont la nature d'une cuve, par oxydation à l'air il en précipite un produit brun qui est différent de la quinone violette préparée par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le dibromopérylène 3 : 9 obtenu à partir du même disulfonate.

Les eaux-mères du premier fractionnement sout salées complètement et le produit filtré repris de la même manière. Après deux salages, on obtient une substance qui à la bromuration donne un dibromopérylène fondant vers 200-205° et à la transformation en quinone, de la pérylènequinone jaune 3 : 10.

La fraction la plus soluble de notre produit de sulfonation est donc : l'*acide pérylènedisulfonique 3 : 10* (II).

Le sel sodique de cet acide forme une poudre microcristalline jaune verdâtre donnant des solutions aqueuses de la même couleur avec forte fluorescence vert bleu.

Il teint la laine et la soie en un jaune verdâtre, très vif mais fugace.

A la fusion avec la potasse, il se comporte de façon analogue à l'isomère 3 : 9.

Le produit quinonique obtenu à haute température (270-280°), est également différent de la pérylène-quinone 3 : 10. On observe à cette température une sublimation assez abondante de pérylène. Les fusions alcalines à ces hautes températures ne sont pas concluantes pour des études de constitution chimique. Les alcalis caustiques aqueux sont sans action sur les deux isomères, même la lessive de soude à 40° Bé sous pression à 200°.

Il est intéressant de noter la grande stabilité des sulfoconjugués aux alcalis, comparativement à leur mobilité extraordinaire vis-à-vis du brome.

Dans un pli cacheté. déposé à l'Office national de la Propriété Industrielle, le 29.5.1923, nous avons décrit quelques colorants dérivés des acides pérylènedisulfoniques, colorants qui avaient été préparés avec le produit brut de la sulfonation à une époque où nous ne connaissions encore ni la composition, ni la constitution de cetté substance. Nous nous bornerons ici à les énumérer, vu que que leur constitution n'a pas encore été étudiée.

Par l'action de l'acide nitrique à chaud en solution aqueuse, ou par l'acide nitreux en milieu sulfurique sur les acides pérylènedisulfoniques, on obtient un colorant acide qui teint la laine en orangé vif, mais très fugace à la lumière.

Le produit de la fusion alcaline à 180° teint la laine en bain acide

en un jaune qui vire au rouge par les alcalis et donne, par chromatage, un brun solide aux alcalis.

Par l'action de l'acide sulfonitrique à 100° sur le produit de la fusion alcaline, il résulte un colorant acide qui teint la laine non mordancée en un beau brun solide au lavage et à la lumière.

Action du pentachlorure de phosphore sur les disulfopérylènes.

Le pentachlorure de phosphore réagit facilement sur le mélange brut des disulfonates. Le produit de la réaction qui a une belle couleur rouge orangé doit être considéré comme le mélange des sulfochlorures correspondants, car il ne contient pas de phosphore et par l'action de la lessive de soude bouillante, il se retransforme en disulfonate jaune soluble dans l'eau, exempt de chlore.

Du point de vue des relations entre la constitution chimique et la couleur, il est intéressant de noter l'influence batochrome du chlore dans ces substances.

Pour la préparation de ces produits, on mélange intimement : 10 gr. de pérylène-disulfonate de sodium sec ; 15 gr. de pentachlorure de phosphore.

On chauffe à 100-110° jusqu'à ce qu'une prise dans l'eau froide, laisse un précipité rouge sans colorer l'eau en jaune.

On décompose par la glace, filtre le précipité rouge, lave à l'eau froide et sèche à basse température.

Il est peu soluble dans le benzène et le xylène, facilement dans le chlorobenzène et le nitrobenzène à chaud.

Les différences de solubilité à froid et à chaud dans les solvants étant trop faibles, nous n'avons pas poursuivi le fractionnement des sulfochlorures. L'étude de ces sulfochlorures sera plus aisée en partant des disulfonates séparés préalablement.

Dans nos essais précédents, nous avons décrit comment on pouvait transformer le pérylène eu milieu sulfurique concentré, soit en un colorant à cuve noir par oxydation, soit en un colorant acide jaune vif par sulfonation. Nous avons trouvé que par l'action de certains oxydants en milieu sulfurique concentré, le pérylène pouvait encore subir une troisième transformation, celle en pérylène quinone 3 : 10.

Cette réaction marche très bien en introduisant le pérylène dans une solution de sulfate de nitrosyle dans l'acide sulfurique concentré. Elle peut servir avantageusement de méthode de préparation de cette quinone, décrite antérieurement par Zinke et Unterkreuter, *Mon. f. Ch.*, t, **40**, p. 405.

Préparation de la pérylènequinone 3 : 10.

Dans un gobelet muni d'une bonne agitation, on dissout à froid : 20 gr. de nitrite de sodium dans 200 cc. acide sulfurique 66° Bé.

On chauffe ensuite à environ 70° et introduit lentement 10 gr. pérylène.

On maintient la température à 70-100° jusqu'à ce que les prises dans l'acide sulfurique concentré ne changent plus et aient une couleur rouge sang. Une prise versée dans l'eau, filtrée et lavée doit se dissoudre complètement dans l'hydrosulfite alcalin.

On laisse ensuite goutter par une ampoule à brome de l'eau froide dans la solution sulfurique en maintenant une bonne agitation et une température de 100°.

Dès que la cristallisation de la pérylènequinone est amorcée, ce qui est le cas après l'introduction de 40 cc. d'eau environ, on laisse refroidir, filtre sur amiante, lave et sèche. Le rendement en quinone cristallisée est de 8gr,1.

Au besoin, on peut la recristalliser du nitrobenzène. Les eaux-mères sulfuriques sont précipitées par l'eau et le résidu insoluble traité par la lessive de soude diluée. On obtient 2gr,1 d'un produit insoluble dans la soude. Il se dissout en brun jaune dans l'acide sulfurique concentré ; il cuve partiellement en donnaut une cuve rouge brun, d'une forte fluorescence verte, contrairement à la cuve de la pérylènequinone 3 : 10.

C'est de la pérylènequinone 3 : 10 (1) impure, car par cristallisation de l'aniline, on parvient à en extraire encore de cette substance; quant à la nature de l'impureté, nous n'en avons pas poursuivi l'étude.

N° 12. — Sur l'hydrogénation catalytique des corps à doubles liaisons conjuguées *(a)*; par MM. G. VAVON et M. JAKES.

(18.11.1926.)

Les corps dont la formule présente un système de doubles liaisons conjuguées $\left(>\underset{1}{C}=\underset{2}{\overset{|}{C}}-\underset{3}{\overset{|}{C}}=\underset{4}{C}< \right)$ *(b)* jouissent de propriétés particulières.

De ces propriétés nous retiendrons les 2 suivantes :

1° *Traités par l'hydrogène naissant, ces corps fixent 2 atomes d'hydrogène en 1.4 et se transforment en corps monoéthyléniques dont la double liaison est située en 2.3.*

$$>C=CH-CH=C< + 2H \rightarrow >CH-CH=CH-CH<$$

2° *Les corps à doubles liaisons conjuguées sont plus faciles à hydrogéner que leurs isomères à doubles liaisons non conjuguées ou que les corps n'ayant qu'une seule double liaison.*

Ces faits s'interprètent facilement à l'aide des valences partielles de Thiele.

(1) Ce procédé de préparation de la pérylènequinone 3 : 10 a été décrit dans un pli cacheté déposé le 17 juillet 1923 à l'Office National de la Propriété Industrielle.

(a) Cf. *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 1124. — *C. R.*, 1926, t. 183, p. 290.

(b) Les carbones 1 et 4 peuvent être remplacés par d'autres éléments en particulier par l'oxygène.

La double liaison est figurée par le schéma :

$$>C—C<$$

dans lequel les traits en pointillé représentent des *valences partielles libres*.

Le système de doubles liaisons conjuguées est représenté par le schéma :

$$\overset{1}{>C}—\overset{2}{CH}—\overset{3}{CH}—\overset{4}{C<}$$

les valences partielles de 2 et 3 se neutralisant réciproquement tandis que les *valences partielles 1.4 restent libres*.

Ces valences libres captent les atomes ou molécules du réactif. Ainsi se trouve interprétée la fixation en 1.4.

Avec cette notation, pour représenter la facilité d'hydrogénation particulière aux corps à doubles liaisons conjuguées, on figurera en 1.4 des valences partielles plus longues que celles d'une double liaison seule (1).

Ces propriétés, fixation en 1.4 et facilité d'hydrogénation ont été vérifiées sur un grand nombre de corps à doubles liaisons conjuguées.

Parmi les corps à doubles liaisons purement carbonées on peut citer : le phénylbutadiène qui par le sodium et l'alcool donne le phénylbutène-2 (2) :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2 + 2H \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3$$

le diphényl-1.4-butadiène qui par action de l'amalgame de sodium donne le diphénylbutène-2 (3) :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 + 2H \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

le cinnamalfluorène qui par l'amalgame d'aluminium donne comme produit principal le dihydro-1.4-cinnamalfluorène (4) :

$$\underset{\text{CH-CH=CH-C}^6\text{H}^5}{\overset{\text{(fluorène)}}{\|}} + 2H \rightarrow \underset{\text{CH}^2\text{-CH=CH-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5}{\overset{\text{(fluorène)}}{|}}$$

les benzofulvènes qui par action de l'amalgame d'aluminium fixent 2H en 1.4 en donnant les isobenzofulvanes correspondants Thiele (5), C. Courtot (6).

(1) Staudinger et Kon, *Liebig's Annalen*, 1911, t. 384, p. 44.
(2) Klages *D. ch. G.*, 1904, t, 37, p. 2310.
(3) Straus, *Liebig's Annalen*, 1905, t. 342. p. 217.
(4) Thiele et Henle, *Liebig's Annalen*, 1906, t. 347, p. 291.
(5) Thiele, *Liebig's Annalen*, 1906, t. 347, p. 250.
(6) Ch. Courtot, *Ann. de chim.*, 1916, t. 5, p. 72.

$$\text{(indène)} + H^2 \rightarrow \text{(dihydro, } CH^2\text{, } CH\text{)}$$

Le même fait a été constaté sur différents terpènes (7). Ainsi le myrcène (I) et l'ocimène (II) (8) traités par le sodium et l'alcool fixent 2H aux extrémités du système de doubles liaisons conjuguées pour donner le diméthyl-2.6-octadiène-2.6 :

$$\text{(I)}\quad {CH^3 \atop CH^3}\!>C=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^2}{\|}}{C}-CH=CH^2$$

$$\text{(II)}\quad {CH^3 \atop CH^3}\!>C=CH-CH^2-CH=\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}-CH=CH^2$$

$$\rightarrow {CH^3 \atop CH^3}\!>C=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^3$$

Comme corps à doubles liaisons conjuguées voisines d'une fonction acide citons : l'acide pipérique (9), l'acide dihydrotéréphtalique (10), l'acide muconique (11), les acides cinnamalphénylacétique et cinnamalmalonique (12) qui par l'amalgame de sodium fixent 2 atomes d'hydrogène en 1.4 :

$$CH^2{<}{O \atop O}{>}C^6H^3-CH=CH-CH=CH-CO^2H + 2H$$

$$\rightarrow CH^2{<}{O \atop O}{>}C^6H^3-CH^2-CH=CH-CH^2-CO^2H$$

$$\text{(CO}^2\text{H-cyclohexadiène-CO}^2\text{H)} + 2H \rightarrow \text{(CO}^2\text{H-cyclohexadiène-CO}^2\text{H)}$$

$$\begin{matrix} CH=CH-CO^2H \\ | \\ CH=CH-CO^2H \end{matrix} + 2H \rightarrow \begin{matrix} CH-CH^2-CO^2H \\ \| \\ CH-CH^2-CO^2H \end{matrix}$$

$$C^6H^5-CH=CH-CH=C{<}{CO^2H \atop C^6H^5} + 2H \rightarrow C^6H^5-CH^2-CH=CH-CH{<}{CO^2H \atop C^6H^5}$$

(7) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1036 ; 1909, t. 42, p. 526. — SEMMLER et BECKER, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 1814.

(8) SEMMLER, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3126. — ENKLAAR, *Rec. Tr. chim. Pays-Bas*, 1907, t. 26, p. 171.

(9) FITTIG et WEINSTEIN, *Liebig's Annalen*, 1885, t. 227, p. 31.

(10) BAEYER et WEINSTEIN, *Liebig's Annalen*, 1889, t. 251, p. 278.

(11) BAEYER et RUPE, *Liebig's Annalen*, 1889, t. 256, p. 25.

(12) THIELE et MEISENHEIMER, *Libieg's Annalen*, 1899, t. 306, p. 237-259.

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup CO^2H\\ \diagdown CO^2H\end{matrix} + 2H \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\begin{matrix}\diagup CO^2H\\ \diagdown CO^2H\end{matrix}$$

Pour les corps ayant un système de doubles liaisons conjuguées contenant 1 atome d'oxygène (acides, éthers-sels, aldéhydes, cétones α éthyléniques) la fixation en 1.4 ne peut être observée directement. Elle ne peut conduire en effet qu'à une forme énolique instable qui se transpose aussitôt :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$\rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

C'est donc une fixation en 1.2 que de toute façon on observera finalement :

Mais si l'on ne peut vérifier l'addition en 1.4, ou peut en revanche constater la facilité d'hydrogénation de ces corps.

Ainsi l'acide crotonique donne l'acide butyrique par l'amalgame de sodium à froid (13), tandis que son isomère l'acide allylacétique n'est pas hydrogéné dans ces conditions (14). L'acide cinnamique est hydrogéné par l'amalgame de sodium à froid (15) alors que le styrolène ne l'est pas dans les mêmes conditions et exige l'emploi du sodium et de l'alcool bouillant (16).

Tandis que l'allylacétone, par l'amalgame de sodium donne l'alcool éthylénique $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$ (17), son isomère l'oxyde de mésityle conduit à l'alcool saturé correspondant (18).

De tels exemples pourraient être multipliés.

Dans ces exemples la théorie de Thiele se trouve en accord avec l'expérience. Mais dans tous les cas cités, *les procédés de réduction employés sont le zinc et l'acide acétique, l'amalgame de sodium ou d'aluminium et l'eau, le sodium et l'alcool, c'est-à-dire des procédés donnant de l'hydrogène naissant.*

Méthodes catalytiques.

L'accord subsiste-t-il quand on emploie les méthodes par hydrogénation catalytique?

Une expérience ancienne faite par l'un de nous (19) semble indiquer le contraire. La carvone hydrogénée par le noir de platine donne d'abord la carvotanacétone; celle-ci par la suite donne la

(13) Bulk, *Liebig's Annalen*, t. 139, p. 65. — Baeyer, *Liebig's Annalen*, t. 251, p. 266.
(14) Fittig et Messerschmidt, *Liebig's Annalen*, 1881, t. 208, p. 93.
(15) Erlenmeyer et Alexejeff, *Liebig's Annalen*, 1862, t. 121, p. 375.
(16) Straus, *Liebig's Annalen*, t. 342, p. 257.
(17) Crow, *Liebig's Annalen*, 1880, t. 201, p. 42.
(18) Kerp, *Liebig's Annalen*, 1897, t. 290, p. 132.
(19) Vavon, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 68.

tétrahydrocarvone, puis le carvomenthol :

$$CH^3 \ldots C=O + H^2 \rightarrow \ldots C=O + H^2 \rightarrow \ldots C=O + H^2 \rightarrow \ldots CHOH$$

La double liaison extérieure s'hydrogène donc avant le système de doubles liaisons conjuguées.

Il en est de même quand on fait cette hydrogénation en présence de nickel (20).

Par le zinc et l'acide acétique ou par le sodium et l'alcool, le système de doubles liaisons conjuguées s'hydrogène au contraire seul, en donnant la dihydrocarvone dans le 1[er] cas, le dihydrocarvéol dans le 2[e] cas (21) :

$$\ldots C=O + 2H \rightarrow \ldots C=O \qquad \ldots C=O + 4H \rightarrow \ldots CHOH$$

D'autre part, en employant le palladium colloïdal, Paal (22) a cherché en vain à réaliser une hydrogénation partielle en 1.4 sur la cinnamalacétone, l'acide cinnamalmalonique, l'acide pipérique et la pipérine. Par fixation d'une seule molécule d'hydrogène on obtient un mélange du corps primitif et du corps complètement hydrogéné.

C'est à un résultat semblable qu'est arrivé M. C. Courtot (23) dans l'hydrogénation au noir de platine des benzofulvènes, là où l'amalgame d'aluminium lui donne au contraire addition de 2H en 1.4.

A l'encontre de ces résultats, on peut citer il est vrai, ceux qui ont été obtenus avec le citral : par hydrogénation complète au palladium colloïdal, il donne un mélange de citronellal et de citronellol (24), et seulement du citronellal quand on emploie le nickel en milieu liquide (25).

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}-CH^2-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

(20) ARMSTRONG et HILDITCH, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1922, t. 101, p. 249.
(21) WALLACH, *Liebig's Annalen*, 1894, t. 279, p. 377.
(22) PAAL, *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 2221.
(23) C. COURTOT, *Ann. de chim.*, 1916, t. 5, p. 85.
(24) SKITA, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1635.
(25) HILDITCH et ARMSTRONG, *Chimie et industrie*, 1924, t. 12, p. 207 51 T.

Le système de doubles liaisons conjuguées s'hydrogène donc ici plus facilement que la double liaison isolée, mais cette facilité d'hydrogénation de la double liaison 6.7 semble due à la structure de la molécule : MM. Grignard et Escourrou (26) ont en effet montré que dans le géraniol, alcool correspondant au citral, il se fait par catalyse une hydrogénation sélective analogue, la double liaison 6 s'hydrogénant avant la double liaison 2.

L'ensemble de ces faits laisse apparaître une différence nette dans les résultats obtenus par les méthodes catalytiques et par les méthodes à l'hydrogène naissant.

Nous avons cherché à apporter à l'étude de cette question quelques faits nouveaux : Nous avons comparé la vitesse d'hydrogénation par le noir de platine de corps éthyléniques avec ou sans doubles liaisons conjuguées.

4 groupes de corps ont été ainsi examinés :

I. — Styrolène, acide cinnamique, benzylidène-acétone.

II. — Cyclohexène, acide tétrahydrobenzoïque Δ_1.

III. — Acides allylacétique, propylidèneacétique, diméthylacrylique.

IV. — Allylacétone, oxyde de mésityle.

Les corps de chaque groupe ont été choisis aussi semblables que possible : dans les 2 derniers groupes les corps sont isomères, dans les 2 premiers ils ont une partie commune.

I.
$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2$$
$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$
$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow CH^3\end{matrix}}$$

II. (cyclohexène) (acide tétrahydrobenzoïque : cycle avec $\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$)

III.
$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$
$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$
$$\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}{>}C{=}CH\text{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$

(26) GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 546.

IV. $\left\{ \begin{array}{l} CH^2{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} \\ \begin{smallmatrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 \diagup \end{smallmatrix} C{=}CH{-}C \begin{smallmatrix} {/\!\!/}O \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix} \end{array} \right.$

Principe de la méthode de comparaison.

La vitesse globale de l'absorption de l'hydrogène ne renseigne pas d'une façon certaine sur la facilité d'hydrogénation, elle est la résultante des vitesses de plusieurs phénomènes successifs dont certains (dissolution et diffusion de l'hydrogène « évaporation » et diffusion du corps hydrogéné) n'ont aucun rapport avec l'hydrogénation proprement dite. De plus des traces d'impuretés contenues dans une substance peuvent faire varier dans de larges limites la vitesse d'hydrogénation de cette substance et fausser ainsi les conclusions que l'on pourrait tirer de la mesure de cette vitesse.

Nous avons tourné la difficulté en employant la méthode « *de partage* » indiquée précédemment par l'un de nous (27). Pour comparer 2 corps A et B, on les mélange molécule à molécule ; sur le mélange on fixe un volume d'hydrogène insuffisant pour tout hydrogéner, le corps le plus facile à hydrogénér sera, par définition, celui qui aura fixé le plus d'hydrogène. L'analyse du mélange A, B, A + 2H et B + 2H est parfois fort difficile ; on compare alors séparément A et B à un même corps étalon choisi en vue d'une analyse facile. Les 2 expériences sont alors faites avec un même poids de platine provenant d'un même échantillon.

Résultats.

Groupe I. — En fixant une seule molécule d'hydrogène sur le mélange de 1 molécule de styrolène et de 1 molécule d'acide cinnamique, on retrouve l'acide cinnamique inaltéré comme le montre son point de fusion. Le styrolène s'est donc hydrogéné le premier.

Il en est de même pour le couple styrolène-benzylidène acétone.

D'ailleurs la comparaison de chacun de ces corps à l'α-pinène conduit à la même conclusion.

Le styrolène qui n'a pas de doubles liaisons conjuguées (*) *s'hydrogène plus facilement par le noir de platine que l'acide cinnamique et la benzylidène-acétone qui présentent un système de doubles liaisons conjuguées.*

(27) Vavon et Husson, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 989. — Vavon et Kleiner, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 401. — Vavon et Ivanoff, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 453.

(*) On pourrait objecter que le styrolène possède des doubles liaisons conjuguées, compte tenu de celles du noyau aromatique. Nous ne croyons pas que ces dernières puissent être mises sur le même pied que les liaisons éthyléniques proprement dites. On aurait d'ailleurs ici un système de doubles liaisons conjuguées croisées pour lequel, d'après Thiele, la moindre saturation des carbones 1.4 ne se retrouve pas comme dans le système conjugué simple. En fait par l'alcool et le sodium le styrolène ne s'hydrogène pas à froid comme le fait l'acide cinnamique Ajoutons d'ailleurs que par le platine le cyclohexène s'hydrogène, lui aussi, avant l'acide cinnamique.

Groupe II. — Quand sur le mélange d'une molécule de cyclohexène et d'une molécule d'acide tétrahydrobenzoïque Δ_1 on fixe une molécule d'hydrogène, on constate après séparation par la soude des carbures et des acides que la partie carbure ne décolore plus le brome.

Le cyclohexène qui n'a qu'une double liaison s'hydrogène donc par le platine avant l'acide tétrahydrobenzoïque Δ_1 qui possède un système de doubles liaisons conjuguées.

Groupe III. — Les 3 acides de ce groupe ont été comparés séparément à l'α-pinène. La fixation de 1 molécule d'hydrogène sur les mélanges constitués par 1 molécule d'acide et 1 molécule d'α-pinène a conduit aux résultats suivants :

	Hydrogène fixé par l'acide
Acide allylacétique................	80 0/0
— propylidèneacétique	80
— diméthylacrylique..........	28

Des 2 acides à doubles liaisons conjuguées, l'un s'hydrogène aussi facilement, et l'autre beaucoup plus difficilement que l'acide allylacétique, dont les 2 doubles liaisons sont indépendantes.

Ici encore le système de doubles liaisons conjuguées ne semble jouer qu'un rôle secondaire dans l'hydrogénation catalytique de ces acides.

Groupe IV. — La comparaison de l'oxyde de mésityle et de l'allylacétone par l'intermédiaire du pinène est peu précise, chacune de ces cétones s'hydrogénant beaucoup plus facilement que le pinène. Toutefois en fixant 1 molécule d'hydrogène sur un mélange de 4 molécules de pinène pour 1 de cétone, la proportion d'hydrogène fixée par le pinène devient mesurable ; elle est du même ordre pour les 2 cétones.

Essais de fixation de l'hydrogène en 1.4.

Nous avons également essayé de fixer 2H en 1.4 sur le cinnamalcamphre et sur l'acide cinnamalphénylacétique. *En arrêtant l'expérience après fixation de 2 H on trouve toujours un mélange du corps primitif et du corps complètement hydrogéné.*

Cinnamalcamphre. L'hydrogénation a été suivie par la variation du pouvoir rotatoire. On sait depuis les travaux de M. Haller que l'existence d'une double liaison sur le carbone voisin de la fonction cétone dans les dérivés du camphre, entraîne pour ceux-ci un pouvoir rotatoire considérable. La disparition de cette double liaison se traduit donc par un grand abaissement dans le pouvoir rotatoire : ainsi le cinnamalcamphre a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +296°$, son produit d'hydrogénation le γ-phénylpropylcamphre $[\alpha]_D = +66°$ (28).

Si l'hydrogénation catalytique du cinnamalcamphre se fait d'abord en 1.4 pour toutes les molécules puis en 2.3 selon les équations :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C^6H^5 \end{array}\right. + H^2 = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^5 \end{array}\right.$$

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}C^6H^5 \end{array}\right. + H^2 = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C^6H^5 \end{array}\right.$$

la variation du pouvoir rotatoire sera grande pendant la fixation de la 1re molécule d'hydrogène, petite pendant la fixation de la 2e molécule.

Si au contraire l'hydrogénation se fait en une seule fois, on aura constamment un mélange du produit initial et de son tétrahydrure, la variation du pouvoir rotatoire sera du même ordre pendant l'absorption des 2 molécules d'hydrogène.

Dans nos expériences, cette variation a été de :

1re molécule	2me molécule	
144'	127'	pour $\lambda = 578$
173'	152'	546
332'	275'	436

Ces résultats montrent que le cinnamalcamphre ne s'est pas transformé en dihydrure 1.4 par fixation d'une molécule d'hydrogène.

Nous devons signaler, il est vrai, que Rupe et Frisell (28) n'ont pu obtenir ce dihydrure dans l'hydrogénation par le sodium et l'alcool.

Acide cinnamalphénylacétique. La fixation d'une molécule d'hydrogène par le noir de platine sur l'acide cinnamalphénylacétique nous a conduit à un mélange dans lequel nous avons pu caractériser le point de départ F. 185-186° et son tétrahydrure F. 79-81° mais non le dihydrure 1.4.

Par l'amalgame de sodium, l'alcool et l'acide nous avons, au contraire, obtenu ce dihydrure fondant à 101-102° conformément aux données de Thiele et Meisenheimer (29).

Conclusions. — Ces résultats sont en accord avec ceux qui avaient été précédemment obtenus : le système de doubles liaisons conjuguées n'entraîne pas une facilité particulière d'hydrogénation par le noir de platine et ne permet pas l'hydrogénation partielle en 1.4. *Il y a donc, le plus souvent, opposition nette à ce point de vue entre la méthode catalytique et les méthodes à l'hydrogène naissant.*

Interprétation des résultats. — On peut chercher comme l'a indiqué l'un de nous (30), une interprétation de cette différence en admettant que l'hydrogène agit sous forme d'*atomes libres* à l'état naissant et sous forme de *molécules* dans la catalyse. Dans ce dernier cas on peut admettre que 2 atomes d'hydrogène d'une molécule ne se séparent que lorsqu'ils se trouvent *simultanément* dans le champ d'attraction des 2 atomes de carbone sur lesquels ils doivent se fixer. Or, les positions 1.4 sont en général trop éloignées l'une de l'autre pour que les 2 atomes d'hydrogène d'une *même molécule* soient en *même temps*, en regard de 1 et 4, d'où une *impossibilité mécanique* à fixer, par catalyse, de l'hydrogène en 1.4,

(28) Rupe et Frisell, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 107.
(29) Thiele et Meisenheimer, *Liebig's Annalen*, 1899, t. 306, p. 237.
(30) Vavon, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 37, p. 1124.

impossibilité qui n'existe pas dans les méthodes donnant de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'hydrogène atomique. Ne pouvant être hydrogéné en ses 2 points de moindre saturation 1.4; le système de double liaisons conjuguées n'apportera pas à la molécule d'aptitude particulière à l'hydrogénation par catalyse *(a)*.

Partie expérimentale.

1er *groupe*.

Styrolène, acide cinnamique. — On pèse 0gr,52 de styrolène et 0gr,74 d'acide cinnamique soit 1/200 de molécule et on complète avec de l'alcool à 25 ce.

La solution est hydrogénée en présence de 0gr,2 de platine. On fixe 125 cc. d'hydrogène, soit la moitié de ce qu'il faut pour hydrogéner les 2 corps. (La molécule d'hydrogène dans les conditions de l'expérience étant de 25 litres).

Ou chasse l'alcool et le styrolène sous vide; on dissout le résidu dans la soude diluée, on extrait deux fois à l'éther et on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide déposé après dessiccation et *sans recristallisation* fond à 132-133°, c'est donc de l'acide cinnamique (F. 133°) qui ne contient pas de quantités appréciables d'acide hydrocinnamique (F. 47°).

Styrolène, benzalacétone. — 0gr,52 de styrolène et 0gr,73 de benzalacétone dans 25 cc. de solution alcoolique sont hydrogénés comme précédemment. On abandonne la solution jusqu'à ce que l'alcool et le styrolène soient évaporés, puis on amorce par un germe de bènzalacétone.

La substance se prend bientôt en une masse cristalline incolore souillée par des traces de liquide brunâtre. Après dessiccation sur plaque poreuse elle fond, sans recristallisation entre 38-41° (la benzalacétone pure fond à 41-42°, la benzylacétone est liquide).

Ici encore c'est le styrolène qui a fixé la plus grande partie de l'hydrogène.

Les résultats précédents ont été vérifiés en comparant chacun de ces corps à l'α-pinène.

Hydrogénation du pinène seul. — 0gr,68 de pinène dans 25 cc. d'alcool, 0gr,2 de platine.

Les rotations ont été mesurées pour les 3 raies :

J = 578 μμ V = 546 μμ B = 436 μμ

Rotations	Avant	Après	Différences
α_J	2°53′	1°5′	108′
α_V	3,18	1,15′	123
α_B	5,32	2,10	202

(a) Inversement ces résultats plaident en faveur de l'hypothèse de l'hydrogénation catalytique par l'hydrogène moléculaire; si l'hydrogénation se faisait par l'intermédiaire d'un hydrure, les 2 atomes d'hydrogène d'une même molécule d'hydrure seraient assez éloignés l'un de l'autre pour être simultanément dans le champ d'action des atomes 1.4 et la facilité d'hydrogénation spéciale aux doubles liaisons conjuguées devrait apparaître dans les méthodes catalytiques.

α-Pinène, styrolène. — $0^{gr},52$ de styrolène et $0^{gr},68$ de pinène dans 25 cc. d'alcool. On fixe 125 cc. d'hydrogène :

Rotations	Avant	Après	Différences	Styrolène hydrogéné
				0/0
α_J	2°53′	2°52′	1′	99 (*a*)
α_V	3,18	3,17	1	99
α_B	5,32	5,31	1	99.5

α-Pinène, benzalacétone. — $0^{gr},73$ de benzalacétone et $0^{gr},68$ de pinène dans 25 cc. d'alcool. On fixe 125 cc. d'hydrogène.

Rotations	Avant	Après	Différences	Benzalacétone hydrogénée
				0/0
α_J	2°53′	2°49′	4′	96
α_V	3,18	3,13	5	96
α_B	5,32	5,32	0	100

α-Pinène, acide cinnamique. — $0^{gr},74$ d'acide cinnamique et $0^{gr},68$ de pinène dans 25 cc. d'alcool. On fixe 125 cc. d'hydrogène :

Rotations	Avant	Après	Différences	Acide hydrogéné
				0/0
α_J	2°53′	2°23′	30′	72
α_V	3,18	2,44	34	72
α_B	5,32	4,37	55	73

2° *groupe.*

Cyclohexène, acide tétrahydrobenzoïque-Δ_1. — Cet acide a été préparé à partir de l'acide hexahydrobenzoïque par action du brome puis de la potasse alcoolique ; il fondait à 36-37°.

On pèse $0^{gr},41$ de cyclohexène et $0^{gr},63$ d'acide tétrahydrobenzoïque ; on dissout dans 50 cc. d'éther, on hydrogène avec $0^{gr},5$ de platine et on fixe 125 cc. d'hydrogène.

L'hydrogénation terminée, l'acide est enlevé à la soude et le carbure reste dans l'éther. La solution éthérée ne fixe pas de brome, le carbure est donc entièrement hydrogéné.

(*a*) Chacune des rotations mesurées détermine la composition du mélange, on a ainsi une double vérification. Les lectures dans le jaune et dans le vert sont toujours bonnes; dans le bleu elles manquent parfois de précision.

3e *groupe.*

α-Pinène, acide propylidène-acétique. — L'acide propylidène-acétique employé a été préparé par condensation de l'aldéhyde propionique et de l'acide malonique en présence de pyridine selon v. Anwers et Wissebach (31), $Eb_{17} = 104\text{-}107$.

On hydrogène 0gr,50 d'acide propylidène-acétique et 0gr,68 de pinène dans 25 cc. d'alcool.

On a fait 2 expériences en fixant dans l'une 4/5 de molécule et dans l'autre 1 molécule :

Rotations	Avant	Après 100cc	Après 125cc	Hydrog. Complète	Acide hydrogéné	
					après 100cc	après 125cc
					0/0	0/0
α_J	2°49′	2°36′	2°24′	1°3′	68	76
α_V	3,14	2,59	2,46	1,15	67	76
α_B	5,25	5,6	4,43	2,12	70	78

α-Pinène, acide allylacétique. — L'acide allylacétique a été préparé selon Conrad et Bischoff (32) par chauffage de l'acide allylmalonique. $Eb_{760} = 181\text{-}183°$ (n. c.).

0gr,5 d'acide allylacétique et 0gr,68 de pinène dans 25 cc. d'alcool.

Rotations	Avant	Après 100cc	Après 125cc	Hydrog. Complète	Acide hydrogéné	
					après 100cc	après 125cc
					0/0	0/0
α_J	2°49′	2°42′	2°28′	1°3′	73	80
α_V	3,14	3,8	2,48	1,15	75	78
α_B	5,25	5,18	4,48	2,12	76	81

α-Pinène, acide diméthylacrylique. — L'acide diméthyl-acrylique employé fondait à 69-70°.

0gr,5 d'ac. diméthyacrylique et 0gr,68 de pinène dans 25 cc. d'alcool :

Rotations	Avant	Après 100cc	Après 125cc	Hydrog. Complète	Acide hydrogéné	
					après 100cc	après 125cc
					0/0	0/0
α_J	2°50′	1°47′	1°31′	1°1′	22	27,5
α_V	3,15	2,8	1,47	1,11	26	29
α_B	5,23	3,38	3,14	2,9	26	33

(31) v. Auwers et Wissebach. *Liebigs' Annalen*, 1923, t. 432, p. 63.
(32) Conrad et Bischoff, *Liebigs' Annalen*, 1880, t. 204, p. 170.

Autre expérience faite dans les mêmes conditions :

Rotations	Avant	Après 100cc	Après 125cc	Hydrog. Complète	Acide hydrogéné	
					après 100cc	après 125cc
					0/0	0/0
α_j	2°50′	1°52′	1°32′	1°	27	29
α_v	3,11	2,6	1,46	1,12′	26	28

4° *groupe.*

α-Pinène, allylacétone. — L'allylacétone a été préparée par décomposition de l'allylacétylacétate d'éthyle par une solution de baryte à l'ébullition Eb_{760} = 128-129°; 4/100 de molécule de pinène soit 5gr,44 et 1/100 de molécule d'allylacétone, soit 0gr,98 sont dissous dans 50 cc. d'alcool, on fixe 0l250 soit 1/100 de mol.:

Rotations	Avant	Après	Hydrog. Complète	Pinène hydrogéné
				0/0
α_j	11°24′	10°46′	4°31′	9,2
α_v	12,58	12,14	5,20	9,2

Une hydrogénation totale de 4/100 molécule de pinène dans 50 cc. d'alcool a donné pour la rotation une différence de 410′ pour le jaune et 458′ pour le vert.

α-Pinène, oxyde de mésityle. — 4/100 de molécule d'oxyde de mésityle et 1/100 de molécule de pinène sont dissous dans 50 cc. d'alcool. On fixe 0l,250.

Rotations	Avant	Après	Hydrog. Totale	Pinène hydrogéné
				0/0
α_j	11°24′	10°52′	4°31′	7,8
α_v	12,58	12,18	5,20	8,5

Cinnamalcamphre. — Le cinnamalcamphre a été préparé par action de l'aldéhyde cinnamique sur le camphre sodé en suspension dans le toluène. Le produit fondait à 87-89°.

On a dissons 3gr,99 (0mol,015) de cinnamalcamphre dans 100 cc. d'alcool et fait un prélèvement après chaque tiers de molécule d'hydrogène fixé (125 cc. dans les conditions de l'expérience). L'absorption d'hydrogène se poursuit au-delà de deux molécules, le noyau benzénique étant lui-même hydrogéné. L'expérience a été arrêtée après fixation de 3 molécules d'hydrogène, l'absorption s'étant alors beaucoup ralentie.

Volume fixé en tiers de molécule	Rotations sous 5 cm.					
	λ = 578	Δ	λ = 546	Δ	λ = 436	Δ
0	6°		7°10′		14°32′	
		45′		55′		115′
1	5°15′		6,15		12,37	
		49		58		100
2	4,26		5,17		10°57	
		50		60		117
3	3,36		4,17		9°	
		42		51		103
4	2,54		3,26		7,17	
		52		59		140
5	2,2		2,27		4,57	
		31		42		92
6	1,29		1,45		3,25	
		33′/3		37/3		71/3
9	0,56		1,8		2,14	

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 13. — Action de l'acide formique anhydre sur l'α-pinène dextrogyre; par Jean REISMAN.

(29.11.1926.)

Cette réaction a été étudiée par Lafont (1), dès l'année 1888, comme faisant partie de l'ensemble de recherches qu'il entreprit seul ou bien avec Bouchardat, relativement à l'action générale des acides sur l'essence de térébenthine. Voici en quelques mots son travail :

En ajoutant, à froid, de l'acide formique (1 partie eu poids) à de l'essence de térébenthine (2 parties) et en abandonnant le mélange pendant 17 jours à la température du laboratoire, l'auteur identifia en faisant ensuite l'analyse du milieu : du terpilène (?), du formiate de terpinéol (le terpinéol d'aujourd'hui), du diterpilène, une trace de formiate de bornyle et de terpine; il crut y trouver aussi du cymène. En faisant cette réaction à chaud, l'auteur nota une transformation presque complète de l'essence en diterpilène.

En présence d'eau, la réaction fût étudiée par Bouchardat et Oliviero (2) ; les auteurs indiquèrent qu'il se formait dans le mélange, surtout de la terpine et du formiate de terpinéol.

Grâce aux progrès accomplis depuis cette époque dans la chimie des terpènes, il était bien évident que cette étude pouvait

(1) J. Lafont, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1888, t. 49, p. 323.
(2) G. Bouchardat et Oliviero, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1893, t. 9, p. 364.

être reprise. Elle n'a pas été comprise dans les recherches industrielles, à ma connaissance, car elle ne saurait conduire au camphre. Tout au plus, puis-je citer un travail récent de MM. Dupont et R. Lascaud (1) qui retrouvèrent que même en présence d'un catalyseur acéto-borique, l'acide formique exerçait une action polymérisante sur l'α-pinène.

En particulier, l'affirmation de Lafont *(loc. cit.)* qu'on trouvait du cymène dans le mélange, me paraissait douteuse; il aurait été vraiment curieux qu'un carbure en $C^{10}H^{16}$ pût se transformer par perte d'hydrogène en cymène $C^{10}H^{14}$. Où seraient passés les 2 hydrogènes, dans un milieu déjà réducteur comme l'acide formique? On verra plus tard, au cours de cet exposé, que le terpène que Lafont prit vraisemblablement pour du cymène, à cause de son inactivité optique et de son point d'ébullition très voisin, est du terpinène.

Rappelons aussi que Bouchardat et Lafont appelaient terpilène inactif le dipentène actuel et, éventuellement, terpilène actif, le limonène. Pour eux, c'étaient les carbures, qui chlorhydratés en milieu acétique, se changeaient en dichlorhydrate de terpilène inactif (notre dichlorhydrate de dipentène). D'autres chimistes de la même époque (2) appelaient souvent aussi de ce nom un mélange obtenu en traitant l'essence par l'acide sulfurique; c'est seulement en 1887 que Wallach démontra déjà que le terpilène issu de l'action de l'acide sulfurique n'était autre qu'un mélange de limonène, de dipentène, de terpinène et de terpinolène.

Pour mes expériences, je me suis servi d'un acide anhydre et d'une essence de pin d'Alep soigneusement rectifiée et ayant une rotation $\rho_D = + 42°$ sous 1 dcm.

Ethérification. — Dans un ballon à fond rond à 3 tubulures, contenant 272 gr. d'α-pinène (2 fois son poids moléculaire) et se trouvant sur une machine à agiter, j'ai ajouté par petites portions, en attendant que les liquides en présence fussent bien mélangés, 92 gr. d'acide formique (2 fois son poids moléculaire). Pour arriver à avoir un mélange homogène, 6 jours furent nécessaires, le liquide pendant ce temps prit une teinte légèrement jaunâtre. Ce mélange fut ensuite laissé à la température du laboratoire pendant 2 mois, au cours desquels quelques dosages et observations polarimétriques montrèrent que le travail d'éthérification n'avançait qu'assez lentement. Voici quelques dosages et mesures optiques :

Après 6 jours....	35 gr. d'acide combiné.	+ 38°	s./1 dcm.
— 14 —	44 gr. — — .	+ 40	—
— 24 — ...	50 gr. — — .	+ 42,5	—
— 2 mois	54 gr. — — .	+ 46,6	—

Après 2 mois, il restait encore 38 gr. d'acide libre, qui fut enlevé en traitant le contenu du ballon plusieurs fois à l'eau froide, les

(1) G. Dupont et R. Lascaud, *Bull. de l'Institut du Pin*, 1926, n° 26, p. 437.
(2) Armstrong et Tilden, *D. ch. G.*, 1879, t. 12, p. 1754.
(3) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 1887, t. 239, p. 34.

éthers formiques et les carbures formant ainsi une couche huileuse légère, facilement décantable.

Les éthers formiques et les carbures furent ensuite soumis à des nombreux fractionnements sous pression réduite. Voici dans le tableau ci-dessous les dernières fractions obtenues, les portions les plus volatiles contenant les carbures récupérés ayant été distillées la dernière fois à la pression atmosphérique, les éthers et le diterpilène toujours sous pression réduite :

Portion passant à	Déviation sous 1 dcm.	Poids
Sous 760 mm.		gr
154-160°	+ 37°	47
174-180	+ 26	40
181-184	presque inactive	5
Sous 25 mm.		
100-104°	+ 35°	22
120-128	+ 74	140
185-192	+ 8	27

Les fractions intermédiaires entre ces points d'ébullition furent minimes et laissées de côté.

Fraction 154-160° (pression ordinaire). — Elle contenait de l'α-pinène récupéré, qui fut caractérisé par transformation en acide pinonique et ensuite en la semicarbazone correspondante dont le pouvoir rotatoire s'éloignait à peine de celle que fournissait le pinène originel.

Les mesures de dispersion rotatoire de cette fraction m'avertirent aussi de la présence du camphène (pour le pinène $\rho.436 : \rho.589 = 2.02$; pour le camphène, 2,23) :

$\lambda = 589$	578	546	492	436
$\rho = +37°35 = 1$	1,044	1,188	1,47	2,04

Si je ne suis pas arrivé à isoler ce dernier carbure, il n'est pas moins vrai que j'ai pu le caractériser d'une façon nette en passant par le chlorhydrate. En effet, en faisant passer le gaz chlorhydrique sec dans une partie de cette fraction, j'obtins un chlorhydrate ayant $[\alpha]_D = + 27°$ dans l'alcool absolu, et qui passa à $[\alpha]_D = + 33°,2$ en le chauffant doucement avec l'acétate de K. D'après Bouchardat, le changement serait dû à la décomposition d'un chlorhydrate de camphène (éventuellement d'isobornyle) dont le pouvoir rotatoire est négatif.

Fraction 174-180° (pression ordinaire). — Cette fraction qui, d'après Lafont, devait contenir du terpilène et du cymène, était en réalité constituée par d'autres corps dont la caractérisation fut assez délicate.

D'après l'odeur et le point d'ébullition je pensais tout de suite au limonène et au dipentène; par bromuration d'une partie de cette fraction j'obtins un tétrabromure fus. à 101° et ayant $[\alpha]_D = + 62°$ dans le $CHCl^3$. Comme une bonne partie résistait à la bromuration j'ai essayé de caractériser un troisième corps, qui ne pouvait être

que le terpinène (1). Le terpinène-α bout entre 178-181° et ne donne pas de tétrabromure cristallisé. Voici comment je m'y suis pris pour séparer le limonène et le dipentène du terpinène, en m'inspirant des travaux de Wallach :

J'ai soumis 30 gr. de cette fraction 174-180° en solution dans l'acide acétique, et entourée de glace et de sel, à la chlorhydratation en y faisant passer lentement du gaz chlorhydrique sec pendant 2 heures. J'obtins ainsi 40 gr. d'un mélange de dichlorhydrate de terpinène et de dichlorhydrate de dipentène (puisque le limonène donne du dichlorhydrate de dipentène). Ce mélange fut ensuite agité pendant 2 heures à 30° avec 50 gr. d'une solution de potasse à 2 0/0 ; le dichlorhydrate de dipentène fut, ainsi, facilement décomposé, pendant que celui du terpinène resta presque intact dans le ballon (2). Après avoir entraîné à la vapeur le dipentène ainsi reformé, j'ai ajouté encore 25 gr. de solution potassique au dichlorhydrate de terpinène non décomposé et je l'ai abandonné au bain-marie bouillant pendant 15 heures environ. Le terpinène ainsi mis en liberté, se laisse facilement entraîner par la vapeur d'eau. Il était incolore, de densité 0°,850 à 20° et bouillant entre 179-181° ; la formation du nitrite correspondant $C^{10}H^{16}N^{2}O^{3}$ fus. à 154-155° prouva que c'était du terpinène α.

Fraction 181-184° (pression ordinaire). — Cette fraction (5 gr.) à peine active, à cause probablement d'une trace de limonène qui s'y trouve mélangée, était composée, en majeure partie, par du terpinolène inactif. La bromuration me donna, en effet, 1gr,5 de tétrabromure de terpinolène fondant à 116°.

Fraction 100-104° (sous 25 mm). — Par saponification de la portion avec la potasse alcoolique à froid, j'obtins en entraînant à la vapeur un liquide visqueux sentant le bornéol, qui avait $[\alpha]_D = +30°,5$ dans l'alcool et qui passait de 98° à 101° sous 22 mm. Ce produit n'était autre qu'un mélange de bornéol et de terpinéol ; en effet, en le refroidissant même fortement il ne déposa pas de solide (s'il y avait eu dans le mélange du terpinéol et non du terpinénol, il se serait solidifié, en grande partie, à froid). L'oxydation à l'acide azotique ne me donna que quelques cristaux de camphre, à côté de beaucoup de résine provenant du terpinénol.

Fraction 120-123° (sous 25 mm.). — Cette fraction était de loin la plus importante, car son poids réprésentait plus de la moitié de celui de l'essence mise eu œuvre. D'après Lafont, elle devait être constituée uniquement par du formiate de terpinéol ; comme on le verra plus loin, je suis arrivé à caractériser aussi le terpinénol. La chose n'est pas pour nous étonner, car le terpinénol accompagne presque toujours le terpinéol et se trouve, en distillant ce dernier, dans les produits de tête (3).

Le mélange de ces deux éthers se présentait sous forme d'un

(1) On a vu plus haut que Wallach considérait le terpilène comme un mélange de limonène, de dipentène et de *terpinène*.

(2) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 1906, t. 350, p. 154.

(3) L'acide formique donne d'ailleurs également du terpinénol par son action sur le sabinène.

corps liquide, moins mobile que l'essence et d'odeur particulière ; il avait $\rho_D = +74°$ sous 1 dcm. et la $D^{20} = 0,989$.

Par saponification du mélange d'éthers, j'obtins les deux alcools; un fort refroidissement me permit, ensuite, de séparer le terpinéol qui cristallisa, du terpinénol resté à l'état liquide. Le terpinéol avait $[\alpha]_D = +94°,7$ dans l'alcool absolu et fondait à 33°, et le terpinénol une déviation de $\rho_D = +25°$ dans le tube de 1 dcm.

Pour caractériser ce dernier alcool, j'ai employé les deux méthodes suivantes, une basée sur le fait que l'acide chlorhydrique gazeux donne, avec le terpinénol du dichlorhydrate de terpinène (1), et l'autre par passage à l'état de trioxyterpane et carvénone (2).

a) 1re *méthode*. — En faisant passer le gaz chlorhydrique dans une solution de terpinénol dans l'acide acétique j'obtins du dichlorhydrate de terpinène. Ce dichlorhydrate me donna, par décomposition à la soude le terpinène et enfin le nitrite correspondant.

b) 2e *méthode*. — En oxydant le terpinénol par MnO^4K à 1 0/0, j'obtins la glycérine correspondante (trioxyterpane). Cette glycérine distillée ensuite avec de l'acide chlorhydrique se transforma en carvénone qui, à son tour, fut facilement caractérisée grâce à sa semi-carbazone fondant à 202-103°.

Voici comment a lieu le passage du terpinénol à la carvénone :

```
    CH3
     |
     C                CH3 OH              CH3              CH3  H
CH2/ \\CH              \ /                 |                 \ /
CH2|  |CH2   ->    H2/  \HOH     ->    H2/ \\OH    ->    H2/  \=O
    \ /            H2|  |H2            H2|  |H            H2|  |H
     |               \ /                 \ /                \ /
(CH3)2CH OH         C3H7 OH              |                  |
                                        C3H7               C3H7
```

Fraction 185-192° (sous 25 mm.). — Cette fraction était légèrement jaunâtre et visqueuse; elle présentait une déviation de $\rho_D = +8°$ sous 1 dcm., et avait comme densité à 20° = 0,949.

C'était du diterpilène ($C^{20}H^{32}$?), corps non encore bien défini, et qu'on obtient facilement par action de l'acide formique sur le limonène. Il est donc probable que le diterpilène a dû se former seulement après l'apparition du limonène dans le mélange, et non par l'action directe de l'acide sur le pinène.

Conclusion. — Ainsi donc, par l'action prolongée à froid de l'acide formique anhydre sur l'α-pinène dextrogyre, on peut identifier la présence des corps suivants :

a) Limonène, Dipentène, Terpinène, Terpinolène, Diterpilène.

b) Formiate de Terpinéol, de Terpinénol et de Bornéol, celui-ci en très petite quantité.

Ces résultats confirment, complètent et corrigent en partie le travail de Latont.

(Laboratoire de M. M. Delépine.)

(1) Tandis que le terpinéol donne du dichlorhydrate de dipentène.
(2) O. WALLACH, *Ann. Chem.*, 1908, t. **362**, p. 261.

N° 14. — Titrage des ions baryum; par M. Robert F. LE GUYON.

(26.11.1926.)

L'anion chromique donne avec le cation baryum un précipité jaune de chromate de baryum, soluble dans les acides minéraux et, d'après l'application aux cations hydrogène de la loi d'action de masse, insoluble dans l'acide acétique. La réaction est totale comme le montre le schéma suivant :

$$CrO^{4--} + Ba^{++} \rightarrow CrO^4Ba \searrow$$

Avec l'anion bichromique il se forme des cations hydrogène d'après l'équation :

$$Cr^2O^{7--} + Ba^{++} + H^2O \rightarrow 2H^+ + 2CrO^4Ba \searrow$$

de sorte que la précipitation n'est complète que par addition d'acétate de soude qui, par action de masse, diminue la concentration des ions H^+. Cette réaction pourrait aussi servir pour le titrage des ions baryum.

La solubilité du chromate de baryum étant pour ainsi dire négligeable (87.000 grammes d'eau à la température ordinaire dissolvent 1 gr. de CrO^4Ba), on a employé cette réaction pour le dosage gravimétrique des ions baryum ou chromique. Nous avons cherché à la transformer en méthode volumétrique.

Il nous fallait pour cela une réaction de post-précipitation qui, par son changement de couleur, indiquerait le terme de la réaction. Avec les sels de baryum nous n'en avons trouvé aucune qui fut satisfaisante. La plupart des sels de baryum étant blancs il était malaisé de voir un précipité blanc en présence d'une grande quantité de précipité jaune.

En ce qui concernait les chromates, leur précipitation par les ions argent à l'état de CrO^4Ag^2, rouge brique, nous a paru convenir. Mais en recherchant la solubilité des chromates d'argent et de baryum nous avons trouvé que les coefficients de solubilité étaient en gramme par litre de $2,5 \times 10^{-2}$ pour CrO^4Ag^2 et de $3,8 \times 10^{-3}$ pour CrO^4Ba, de sorte que le chromate d'argent étant moins soluble précipitait le premier.

Pratiquement cela n'a aucune importance en raison du phénomène suivant : Si l'on traite une solution neutre contenant des ions baryum, en l'absence de sulfates ou de chlorures, par une solution neutre d'un chromate alcalin en présence de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, il se produit à l'endroit où tombe la goutte un précipité rouge brique de chromate d'argent lequel disparaît immédiatement par agitation car le chromate d'argent est décomposé par l'ion baryum en chromate de baryum et en ion argent :

$$CrO^4Ag^2 + Ba^{++} \rightarrow 2Ag^{++} + CrO^4Ba \searrow$$

Mais lorsque tout le baryum a été transformé en chromate de baryum la goutte suivante donne un précipité rouge brique persistant de CrO^4Ag^2. C'est ce qui nous indiquera le terme de la réaction.

Mode opératoire. — Nous employons des solutions N/10 de CrO^4K^2 et $(NO^3)^2Ba$, à titre vérifié par gravimétrie. Nous avons remarqué que la sensibilité du virage et, par conséquent, les résultats variaient avec le volume total de liqueur et la quantité de NO^3Ag employée comme indicateur. En faisant des essais à blanc sur un volume d'eau distillée égal à 100 cc., alors que pour voir le virage de CrO^4Ag^2 il faut verser 4 gouttes de CrO^4K^2 pour 5 gouttes de NO^3Ag N/10, une seule goutte suffit pour 6 gouttes de NO^3Ag, N/10. On doit donc faire un essai à blanc pour voir s'il y a lieu de faire une correction. En tenaut compte des conditions de dilution et de quantité d'indicateur pour obtenir le virage minimum il n'y a aucun inconvénient à augmenter la quantité d'indicateur, c'est-à-dire le nombre de gouttes de NO^3Ag N/10.

En faisant couler avec la burette 10 cc. de CrO^4K^2 N/10 dans 10 cc. de $(NO^3)^2Ba$ N/10, dilués à 100 cc., en présence de 10 gouttes de NO^3Ag N/10 la précipitation de CrO^4Ba se fait totalement et le virage a lieu à la goutte suivante. Le précipité de CrO^4Ba ne se dépose dans le fond du verre à pied que lorsqu'on a presqu'entièrement précipité tout le baryum; et dans la liqueur presque claire on voit la goutte en excès précipiter du CrO^4Ag^2 qui tombe au fond du verre et forme un léger nuage rouge au-dessus du précipité jaune et persiste après agitation. Quand on n'attend pas le dépôt du précipité jaune on a intérêt à comparer avec une solution type de chromate de baryum, exempte de NO^3Ag, qu'on agitera à chaque titrage pour remettre le précipité en suspension. On verra ainsi mieux le virage.

Nous avons fait des essais à chaud. Le précipité se dépose mieux et plus vite mais la solubilité du CrO^4Ba se trouve augmentée. Il faut 2.300 gr. d'eau bouillante au lieu de 87.000 gr. d'eau à la température ordinaire pour dissoudre 1 gr. de CrO^4Ba. Or, dans la méthode pondérale on ajoute toujours un léger excès de réactif pour diminuer par action de masse la solubilité qui se trouve ainsi presque réduite à zéro. Dans notre méthode volumétrique au contraire, on verse juste la quantité de réactif nécessaire de sorte que l'on a intérêt à opérer à froid.

1 cc. d'une solution de CrO^4K^2 N/10, renfermant 1/10e d'une demie-molécule, correspond à $0^{gr},006868$ de baryum.

Comme le montre le tableau ci-dessous cette méthode donne des résultats bien plus précis que la méthode pondérale. Elle offre l'avantage d'exiger beaucoup moins de minutie et de temps. Lorsque l'œil est bien exercé au virage 3 à 5 minutes suffisent pour un titrage. Avec la méthode gravimétrique, en présence de traces de substances organiques, une notable partie du précipité se colore en vert par suite de la transformation en oxyde de chrome. Pour le faire disparaître, et cela n'est pas toujours facile, il faut effectuer une calcination prolongée en creuset ouvert. D'où une nouvelle

source d'erreur possible et une augmentation de la durée du temps nécessaire pour effectuer le dosage.

I. — Dosages par la méthode volumétrique.

Volume de liqueur employé	Ba introduit	Ba trouvé	Erreur 0/0
5 cc.	0gr,03434	0gr,03434	0
10 cc.	0gr,06868	0gr,06900	+ 0.04
25 cc.	0gr,1707	0gr,1734	+ 0.09

II. — Dosages par la méthode pondérale.

Volume de liqueur employé	Ba introduit	Ba trouvé	Erreur 0/0
25 cc.	0gr,1707	0gr,1565	— 8
25 cc.	0gr,1707	0gr,1553	— 9

Alors qu'avec la méthode pondérale on obtient des résultats trop faibles, la méthode volumétrique donnerait plutôt des chiffres un peu trop forts. Dans ce dernier cas les chiffres obtenus sont plus voisins du chiffre théorique lorsqu'on opère sur de petites quantités de baryum en solution concentrée. Notre méthode se prête donc bien pour être transformée en semi-microméthode. C'est ce que nous avons fait en appliquant à ce titrage le principe de la centrifugo-volumétrie (1). Ce sera l'objet d'un prochain mémoire.

(Faculté des Sciences de Paris et Institut des recherches agronomiques. Laboratoire de Mr. M. Javillier.)

N° 15. — Séparation et dosage des 2.5-diacipipérazines en présence des amino-acides et des peptides ; par M. A. BLANCHETIÈRE.

(26.11.1926.)

Des recherches récentes, dont j'ai donné un exposé d'ensemble dans une conférence faite devant la Société de Chimie biologique (2), tendent à prouver qu'à côté des groupements peptidiques, il existe dans la molécule protéique des chaînons diacipipéraziques. L'idée

(1) Robert F. Le Guyon, Nouveau procédé général analytique: la centrifugo-volumétrie, *C. R. Ac. Sc.*, 1926, t. 183, p. 361.
(2) A. Blanchetière, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, t. 7, p. 218-330.

première de leur présence revient d'ailleurs à E. Fischer (2) lui-même. Les raisons données jusqu'ici pour justifier cette opinion sont, toutefois, indirectes, eu égard aux difficultés de séparation et de dosage de ces corps en présence des autres produits d'hydrolyse des protides, difficultés qui résultent de l'extrême facilité avec laquelle s'ouvrent ou se fermant ces cycles.

E. Abderhalden, avec divers collaborateurs, en particulier avec Klarmann et Schwab (3), a tenté de résoudre ce problème en transformant les 2.5-diacipipérazines labiles en bases pipéraziques correspondantes, beaucoup plus stables et plus faciles à isoler. Pour cela, il les réduit par l'amalgame de sodium dans des conditions particulières, les sépare par distillation, les reçoit dans HCl et fractionne les chlorhydrates.

Malheureusement, M. Gawriloff (4) a montré que, au moins dans certains cas (leucinimide), les rendements en bases pipéraziques sont extrêment mauvais et que, par conséquent, la méthode de réduction, déjà insuffisante pour l'isolement, est absolument inutilisable dans un but quantitatif. Pour la séparation et le dosage des diacipipérazines en présence des amino-acides et des peptides, j'ai pensé à utiliser la réaction bien connue de Siegfried.

La réaction carbaminée de Siegfried. — Cet auteur a montré en 1905 (5), que la baryte n'est pas immédiatement précipitée par CO^2 en présence des amino-acides, la précipitation n'a lieu qu'au-dessus d'un certain minimum. Après séparation du précipité, il reste en solution une substance complexe précipitable par l'alcool, décomposable par ébullition avec l'eau en régénérant l'amino-acide primitif et un précipité de CO^3Ba.

Siegfried assigna à ces composés la constitution générale :

```
       R-CH——CO
         |    |
(I)      NH   O
         |    |
         CO-O-Ba
```

et, eu égard au groupe carbamique qu'ils renferment, les désigna sous le nom de dérivés *carbaminés*.

Aidé de divers collaborateurs (6), Siegfried montra ultérieurement que, si ou fait passer un courant de CO^2 dans une solution de peptide ou de protéine en présence de chaux ou de baryte, la conductibilité du mélange diminue, et en tira la conclusion que ces substances se comportent comme les amino-acides eux-mêmes et forment des dérivés carbaminés.

La méthode fut utilisée en France par Mathieu (7) pour étudier

(2) E. Fischer, *Untersuchungen über Aminosauren, polypeptide und protein*, Berlin 1906.

(3) E. Abderhalden, E. Klarmann et E. Schawb, *Zeit. phys. Ch.*, 1924, t. **135**, p. 180-187 et 199-202.

(4) M. Gawriloff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1651.

(5) M. Siegfried, *Zeit. Physiol. Chem.*, 1905, t. **44**, p. 85 et t. **46**, p. 406.

(6) *Id.*, *Ergeb. physiol.*, 1910, t. **9**, p. 334.

(7) H. Mathieu, *J. physiol. et path. gén.*, 1909, t. **11**, p. 393. *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1218.

la marche de l'hydrolyse des protéiques, et en Angleterre par Buston et Schryver (8), puis par Kingston et Schryver (9) pour le fractionnement et la détermination quantitative des produits d'hydrolyse des protides. Dans le cas de la gélatine, elle a fourni à ces auteurs des rendements sensiblement supérieurs à ceux des méthodes classiques.

Pour eux, les carbaminés appartiennent d'ailleurs à deux types, suivant les conditions de leur obtention.

1) Si la solution est d'abord traitée par CO^2, et ensuite par la baryte, on obtient le dérivé de Siegfried (I).

2) Si la solution est, au contraire, d'abord traitée par la baryte et ensuite par courant de CO^2, le composé répond à la constitution :

$$\text{(II)} \qquad R\text{-}CH\begin{matrix}\diagup NH^3\text{-}CO^3H\text{-}HO^3C\text{-}H^3N \diagdown \\ \diagdown CO\text{-}O\text{——}Ba\text{——}O\text{-}OC \diagup\end{matrix}R\text{-}CH$$

dans ce dernier cas, une nouvelle addition de baryte fournit un nouveau sel de Ba dans lequel les deux atomes de H des groupes CO^3H sont remplacés par le métal. Dans tous les cas, quel que soit le composé obtenu, il est précipitable par l'alcool.

Les mêmes auteurs ont en outre reconnu le fait important suivant : pour obtenir une bonne précipitation des dérivés azotés, la solution ne doit jamais devenir acide à la phénolphtaléine au cours de la saturation par CO^2. Pour eux, on doit opérer de la façon suivante : 1) $Ba(OH)^2$ finement pulvérisée doit être ajoutée à la solution hydroalcoolique glacée (alcool 2 vol. + eau 1 vol.) en agitant continuellement jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne se dissolve plus. 2) Faire passer un courant de CO^2 jusqu'à *affaiblissement* de la coloration de la phénolphtaléine. 3) Ajouter de nouveau $Ba(OH)^2$ jusqu'à refus. Cette technique est, en somme, celle préconisée par Hitschmann (10).

Action des alcalis sur les diacipipérazines. — Puisque les amino-acides et les peptides sont ainsi précipitables en milieu hydroalcoolique à l'état des dérivés carbaminés, on peut penser à utiliser cette réaction pour leur séparation des diacipipérazines qui restent ainsi en solution; toutefois les faits sont plus complexes.

On sait, en effet que E. Fischer et E. Fourneau (11) ont reconnu que les cycles diacipipéraziques s'ouvrent sous l'influence des acides en donnant les peptides correspondants, et que E. Fischer (1) montra ultérieurement que les alcalis agissent beaucoup plus aisément encore.

Dans l'application de la réaction carbaminée de Siegfried à l'isolement et au dosage des diacipipérazines, il est indispensable de tenir le plus grand compte de ces faits qui peuvent être l'origine d'erreurs graves.

(8) H. W. Buston et S. B. Schryver, *Biochem. Journ.*, 1921, t. 15, p. 636.
(9) H. I. Kingston et S. B. Schryver, *Biochem. Journ.*, 1924, t. 18, p. 1070.
(10) Hitschmann. *Dissert.*, Leizig, 1907, p. 57.
(11) E. Fischer et E. Fourneau, Cités in (1).

Cette objection théorique à l'utilisation de la réaction carbaminée dans un but quantitatif paraît néanmoins perdre beaucoup de son importance par suite des considérations suivantes :

1) E. Fischer (1) a signalé que la sensibilité des diacipipérazines aux alcalis semble diminuer à mesure que leur richesse en carbone augmente. C'est ainsi qu'il faut déjà agiter pendant des journées entières l'anhydride de la leucine avec l'alcali à température ordinaire pour l'hydrolyser en peptide, il en est de même de l'anhydride de l'histidine.

2) L'alcali de choix pour l'hydrolyse des diacipipérazines est la soude normale, cependant la baryte a été employée dans quelques cas; je l'ai moi-même utilisée pour obtenir l'acide glutamyl-glutamique aux dépens de l'anhydride correspondant (12). Toutefois, la baryte paraît avoir une action plus lente que la soude, et je me propose de revenir sur ce point dans une communication ultérieure. En l'utilisant dans des conditions particulières, il est donc possible que son action sur les diacipipérazines soit pratiquement négligeable, ce qui permettrait le dosage de ces corps par différence.

Partie Expérimentale.

Eu égard, d'une part, à la remarque de E. Fischer rapportée plus haut, relative à la diminution de sensibilité des diacipipérazines aux alcalis à mesure que leur richesse en carbone augmente; d'autre part, aux difficultés pratiques de préparer en grand nombre les peptides et leurs anhydrides, j'ai limité mes recherches directes à quelques représentants des amino-acides inférieurs.

I. — *Précipitation des amino-acides par la réaction carbaminée.*

Une quantité soigneusement pesée d'amino-acide pur est dissoute dans un excès d'eau de baryte saturée, correspondant à une quantité de base dépassant de 1/3 à 1/2 la quantité théorique exigée pour la formation du carbaminé. Le mélange, placé dans une fiole jaugée de capacité convenable, et refroidi dans la glace, est additionné de phénolphtaléine et de quelques gouttes d'alcool caprylique pour éviter la mousse au cours de la saturation. On y fait alors passer avec précaution un courant de CO^2 jusqu'à affaiblissement de la teinte groseille. A ce moment, on réduit le courant gazeux à la vitesse d'une bulle par seconde environ, puis, lorsque la coloration s'affaiblit sensiblement, on interrompt ce courant, et on agite soigneusement le mélange pendant quelques instants avant de refaire passer une nouvelle bulle de gaz. Dès que la coloration est devenue rose très pâle, on interrompt définitivement le courant gazeux, on lave avec un peu d'alcool ou d'acétone le tube de dégagement, puis on amène au trait de jauge avec le solvant choisi, après avoir laissé le mélange reprendre la température ordinaire. On

(12) A. Blanchetière, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1045 et 1924, t. 34, p. 1817.

mélange alors soigneusement le contenu de la fiole, on attend quelques instants que la floculation se produise, on filtre, on prélève une fraction aliquote du filtrat, et on y dose N résiduel par la méthode de Kjeldahl. Par différence entre cette quantité et celle introduite, on sait la quantité d'amino-acide précipitée à l'état de carbaminé.

1) ***Emploi de l'alcool comme précipitant.*** **— J'ai employé d'abord comme précipitant l'alcool à 70 0/0 dont Schryver avait préconisé l'emploi. Les résultats ont été les suivants :**

Amino-acide	Quantité			0/0 précipité
	introduite	retrouvée	précipitée	
Glycine	1,082	0,051	1,031	95,2
	0,478	0,022	0,456	95,3
	0,542	0,034	0,508	93,7
Alanine *d.l.*	0,493	0,026	0,467	94,7
	0,510	0,033	0,477	93,5
Acide glutamique	0,540	0,008	0,532	98,5
Histidine	0,381	0,006	0,375	96,1

2) ***Emploi de l'acétone comme précipitant.*** **— Les chiffres un peu faibles obtenus dans certains cas m'ont amené à étudier la précipitation par d'autres solvants. L'acétone m'a donné des résultats particulièrement bons :**

Amino-acide	Quantité			0/0 précipité
	introduite	retrouvée	précipitée	
Glycine	1,109	0,016	1,093	98,5
	0,506	0,012	0,494	97,6
Alanine *d.l.*	0,432	0,012	0,420	97,2
Acide aspartique	0,512	0,008	0,504	98,4
Acide glutamique	0,496	0,009	0,487	98,5
Histidine	0,423	0,007	0,416	98,3

II. — *Précipitation des peptides par la réaction carbaminée.*

La technique employée est identique à la précédente, les résultats sont les suivants :

1° *Emploi de l'alcool comme précipitant.*

Peptide	Quantité introduite	Quantité retrouvée	Quantité précipitée	0/0 précipité
Glycyl-glycine............	0,622	0,038	0,584	93,9
	0,403	0,031	0,372	92,3
d.l-Alanyl-*d.l*-alanine.....	0,583	0,042	0,541	92,7
d.l-Alanyl-glycine.........	0,551	0,049	0,482	90,7
Aicde *d.l*-glutamyl-glutamique..................	0,497	0,039	0,458	92,1

2° *Emploi de l'acétone comme précipitant.*

Peptide	Quantité introduite	Quantité retrouvée	Quantité précipitée	0/0 précipité
Glycyl-glycine............	0,495	0,019	0,476	96,1
	0,507	0,014	0,493	97,2
d.l-Alanyl-alanine.	0,524	0,021	0,503	95,9
Acide *d.l*-glutamyl-glutamique............... ...	0,582	0,033	0,549	94,2

Dans le cas des peptides la supériorité de l'acétone sur l'alcool comme précipitant s'affirme de nouveau, aussi ais-je adopté définitivement son emploi malgré certains inconvénients sur lesquels je reviendrai plus loin.

III. — *Importance du temps de saturation par CO^2.*

J'ai signalé plus haut (p. 103) que Schryver et ses collaborateurs insistent sur le fait que, pour obtenir une bonne précipitation par la voie des carbaminés, on ne doit jamais pousser la saturation jusqu'à laisser la solution devenir acide à la phénolphtaléine. Comme ces auteurs ne donnent pas de protocoles d'expériences pour justifier cette recommandation, j'ai voulu me rendre compte jusqu'à quel point cette affirmation est fondée. Pour cela j'ai fait des expériences de contrôle dans lesquelles je suis allé d'une saturation complète, dépassant de une demi-heure le temps de décoloration, jusqu'à un excès ne dépassant pas quelques bulles de gaz. Les résultats ont été les suivants :

Temps de saturation	Peptide (glycyl-glycine)			0/0 de peptide précipité
	introduit	retrouvé	précpiité	
30 minutes	1,068	0,6884	0,3796	35,5
10 —	1,125	0,489	0,636	56,5
Quelques bulles	0,990	0,139	0,851	85,9

La recommandation de Schryver est donc justifiée : il est indispensable de ne pas pousser la saturation jusqu'à décoloration du mélange.

IV. — *Action de la baryte sur les 2.5-diacipipérazines.*

Le point important qui reste maintenant à établir est le degré d'action de la baryte sur les diacipipérazines.

Pour cela, j'ai opéré dans les mêmes conditions qu'avec les amino-acides et les peptides, en employant des quantités soigneusement pesées de diacipipérazines pures, que j'ai soumises à la réaction de Siegfried, soit seules, soit en mélange avec des amino-acides et des peptides.

1° *Diacipipérazines pures.* — A) Dissoutes dans l'eau de baryte saturée, puis soumise à l'action de CO^2 après des temps variables de contact, et enfin précipitées à l'acétone. Les résultats sont les suivants :

Diacipipérazine	Temps de contact	Quantité			0/0 de substance hydrolysée
		introduite	retrouvée	hydrolysée	
Cyclo-glycyl-glycine	0	1,210	1,200	0,010	0,825
	0	0,585	0,578	0,077	1,2
	10 min.	1,3685	0,7714	0,5971	43,7
	45 —	0,4855	0,1713	0,3142	64,7
Cyclo-*d.l*-alanyl-alanine	0	1,2243	1,203	0,021	1,71
Cyclo-*d.l*-alanyl-glycine	0	0,5364	0,529	0,0074	1,38
Ac. cyclo-*d.l*-glutanyl-glutamique	0	0,6307	0,617	0,0137	2,17
	10 min.	0,719	0,191	0,528	73,8

B) Diacipipérazines dissoutes dans l'eau distillée, additionnées de baryte finement pulvérisée, le tout refroidi dans la glace et soumis *immédiatement* à un courant de CO^2 le traitement étant ensuite celui des cas précédents.

Diacipipérazine	Quantité			0/0 de substance hydrolysée
	introduite	retrouvée	hydrolysée	
Cyclo-glycyl-glycine	1,311	1,292	0,019	1,45
	0,5613	0,555	0,0063	1,14
Cyclo-*d.l*-alanyl-alanine	1,1563	1,138	0,0183	1,59
Acide cyclo-glutamyl-glutamique	1,232	1,179	0,053	4,3
	0,491	0,476	0,013	3,05

2° *Diacipipérazines mélangées à des amino-acides et des peptides.* — A) Le mélange suivant a été soumis à l'analyse après dissolution dans l'eau, addition de baryte pulvérisée et saturation *immédiate* par CO^2.

	gr
Glycine	0,500
Glycyl-glycine	0,500
Cyclo-glycyl-glycine	0,5885

il fut retrouvé en solution 0gr.138 de N, correspondant à 0gr,542 de cyclo-glycylglycine (21,1 0/0 de N), soit un rendement de 92,7 0/0.

B) Dans une seconde expérience faite avec le mélange :

	gr
Glycine	0,500
Glycyl-glycine	0,500
Cyclo-glycyl-glycine	0,4955

N retrouvé dans la solution fut 0gr,116 correspondant à 0gr,474 de diacipipérazine, soit un rendement de 95,9 0/0.

C) Un troisième essai a été fait avec l'acide cyclo-glutamyl-glutamiqne dans le mélange suivant :

	gr
Glycine	0,500
Glycyl-glycine	0,500
Ac. cyclo-glutamyl-glutamique	0,5063

N récupéré dans la solution est 0gr,049. Correspondant à 0gr,454 d'acide cyclo-glutamyl-glutamique (N 0/0 10,85), ce qui correspond à un rendement de 89,3 0/0.

V. — *Action de la baryte sur les protides.*

En dernier lieu, au point de vue des applications, il y avait à considérer l'action de la baryte sur les protides pour se rendre compte si, dans le court espace de temps où ils se trouvent soumis à son action, celle-ci ne clive pas des quantités appréciables de produits azotés non précipitables par la méthode de Siegfried.

J'ai opéré sur des solutions de blanc d'œuf dont N total fut dosé par la méthode de Kjeldahl, ainsi que N non précipitable par la méthode de Siegfried. Le rapport des deux chiffres trouvés donnant le 0/0 de N non précipitable.

Le titre en azote de la solution albumineuse étant de 1gr,7 0/0, dans les deux expériences successives, les quantités de NH^3 formées ont saturé moins de 3/10 de cc. d'acide N/10, c'est-à-dire sont tout à fait insignifiantes par rapport au titre de la solution.

En résumé : 1° Comme les auteurs cités plus haut l'avaient déjà constaté, les amino-acides peuvent être séparés quantitativement d'une solution par la voie des carbaminés.

2° Les peptides peuvent l'être également, peut-être avec des résultats légèrement moins bons.

3° Les 2.5-diacipipérazines (cyclo-peptides suivant la terminologie de L. C. Maillard), traitées rapidement par la baryte et CO^2, ne sont pas sensiblement hydrolysées lorsqu'elles sont seules en solution. Celles fournies par les amino-acides bibasiques paraissent un peu plus sensibles que les autres à l'action de l'alcali.

4° On peut donc déterminer les diacipipérazines dans les mélanges complexes par différence entre N total et N précipitable par la réaction des carbaminés, toutefois, dans ces derniers l'erreur paraît pouvoir atteindre, au moins dans certains cas, l'ordre de 10 0/0.

Malgré cette imperfection, la méthode que je propose me paraît pouvoir rendre de grands services aux biochimistes eu égard à l'absence de tout autre moyen de dosage des diacipipérazines dans les produits d'hydrolyse des matières protéiques.

VI. — *Détails techniques.*

Pour éviter certains tâtonnements à ceux qui désireraient utiliser cette méthode, il me paraît indispensable d'attirer l'attention sur quelques points particuliers.

1° Pour ne pas être amené à employer des quantités excessives d'acétone, le mieux est d'opérer sur des prélèvements renfermant 1/100 d'atome de N environ. On dissoudra l'échantillon dans 35-40 cc. d'eau dans une fiole jaugée de 150 cc. et on y introduira environ 1,500 gr. (soit un peu plus de 1/100 de molécule) de baryte finement pulvérisée. On appliquera ensuite rigoureusement la technique de saturation indiquée plus haut.

2° La séparation du carbaminé par filtration ne présente aucune difficulté. Ou peut toujours prélever les deux tiers, soit 100 cc., du filtrat. Mais l'attaque au Kjeldahl présente quelques difficultés par suite de la présence de l'acétone. Celle-ci donne, en effet, naissance sous l'action de l'acide sulfurique à des mélanines qui provoquent la formation d'une mousse abondante et prolongent beaucoup le temps nécessaire à la décoloration. Cet inconvénient peut être en partie surmonté en opérant de la façon suivante : Les 100 cc. prélevés sont introduits dans un ballon de Kjeldahl de 300 cc. environ, additionnés seulement de 1 cc. d'acide sulfurique concentré et la plus grande partie de l'acétone est distillée. On laisse alors refroidir, on ajoute 10 cc. d'acide sulfurique concentré, et on procède à l'attaque sur une flamme basse en surveillant attentivement pendant la période de carbonisation. Dans ces conditions, si l'opération est un peu longue, on la mène facilement à bien.

Je me propose, au moyen de cette technique, d'aborder certains points de l'action des ferments protéolytiques et de la constitution des peptones.

(Travail du Laboratoire de Chimie physiologique de la Faculté de Médecine de Paris.)

N° 16. — Une cause d'erreur dans le dosage de l'urée du sang; par M. E. KAHANE.

(7.11.1926.)

Le dosage de l'urée est un de ceux qui sont le plus couramment pratiqués sur le sang. Les physiologistes s'accordent pour lui attribuer une grande importance et ils ont tiré des variations du taux de l'urée dans le sang normal et pathologique de nombreuses conclusions. Aussi s'est-on ingénié à perfectionner la technique analytique qui se rapporte à ce dosage, de façon à réaliser des procédés, les uns assez approchés et très rapides suffisants en clinique, les autres extrêmement rigoureux, susceptibles d'être employés dans les recherches proprement dites.

On est surpris de voir subsister, jusque dans certaines des méthodes les plus perfectionnées, une cause d'erreur qui est à peine négligeable dans un dosage approximatif.

Cette cause d'erreur résulte du fait de ne pas tenir compte du volume d'un précipité au cours des calculs analytiques. L'erreur ainsi commise, insignifiante en général, peut devenir appréciable lorsque le précipité est très volumineux, ce qui est le cas des albumines séparées du plasma sanguin. Comme il faut chercher l'origine des dosages classiques de l'urée du sang dans une généralisation des dosages antérieurement pratiqués sur l'urine, c'est dans la généralisation illégitime d'une technique admissible dans le cas de l'urine — pauvre en albumines — que se trouve la cause de l'erreur que je veux mettre en évidence.

Le plasma sanguin contient environ 8 0/0 de matières albuminoïdes (albumines, globulines et fibrinogène) dont la présence serait un obstacle à la perfection du dosage de l'urée par les procédés habituels : hydrolyse, gazométrie, xanthydrolisation, etc. On élimine ces substances par la défécation, en les précipitant par un volume connu de sous-acétate de plomb, d'acide trichloracétique, ou de l'un quelconque des très nombreux réactifs indiqués. On filtre, et la plupart des auteurs admettant implicitement que la teneur en urée du liquide limpide ainsi obtenu est identique à celle de la liqueur trouble d'avant filtration, recommandent de pratiquer le dosage sur un volume connu du filtrat.

Il est facile de calculer l'erreur ainsi commise dans la marche habituellement suivie où le volume V de plasma est dilué par un volume égal du réactif précipitant.

c étant la concentration de l'urée dans le plasma et c' la concentration déterminée expérimentalement dans le liquide clair obtenu

après filtration, la plupart des auteurs admettent que l'on a :

$$c = c' \times 2$$

alors qu'en appelant v le volume des albumines précipitées, et en négligeant la variation inappréciable de volume qui accompagne la réaction chimique produite, on a évidemment :

$$c = c' \times \frac{2V - v}{V}$$

ou :

$$c = c' \times \left(2 - \frac{v}{V}\right)$$

La teneur du plasma en substances albuminoïdes s'écartant peu de 80 grammes par litre, et la densité de ces albumines étant voisine de 1,25, on a :

$$\frac{v}{V} = \frac{80}{1000 \times 1,25} = 0,064$$

d'où :

$$c = c' \times 1,936$$

Il résulte de ce calcul que l'emploi du coefficient 2 généralement recommandé est cause d'une erreur par excès de 3.2 0/0, erreur qui affecte le deuxième chiffre du résultat. On comprend ce qu'il y a de dérisoire dans ces conditions à faire subir, dans le procédé le plus couramment employé, celui par oxydation, les corrections de température et de pression à la lecture gazométrique.

Il est d'autant plus curieux que les chimistes ayant approché la question du dosage de l'urée dans le sang aient si généralement négligé la cause d'erreur signalée ici, qu'on peut fort aisément y porter remède, sans compliquer en rien la technique du dosage, par un des deux procédés suivants :

1° On peut adopter le coefficient corrigé plus haut, 1,936, en prenant soin de diluer le plasma par un volume de réactif égal au sien de façon à se placer dans les conditions étudiées.

2° On peut encore supprimer ce calcul en étendant le plasma de façon à rendre insignifiant le facteur de correction.

Cette dernière solution a été adoptée par Nicloux et Welter (1) dans leur microdosage au xanthydrol où 1 cc. de plasma est additionné de 5 cc. d'eau distillée et 1 cc. du réactif iodomercurique de Tanret. La pesée du précipité xanthydrolique séché leur donne directement la teneur du plasma en urée, les chiffres ci-dessus ayant précisément été choisis parce que le coefficient analytique $\frac{\text{dixanthylurée}}{\text{urée}}$ est égal à 7.

L'erreur commise d'après cette technique où l'on admet $c = c' \times 7$ au lieu de $c = c' \times 6.936$ est sensiblement de 1 0/0, c'est-à-dire qu'elle n'intéresse guère que le troisième chiffre. Cela est d'autant

(1) Maurice Nicloux et Georges Welter, *C. R. Ac. Sc.*, 1921, t. 173, p. 1490; *Bull. Soc. chim. Biol.*, 1922, t. 4, p. 128-142; *C. R. Soc. Biol.*, t. 86, p. 161.

plus insignifiant, que l'approximation absolue du procédé Nicloux et Welter est 0mg.01 alors que la quantité d'urée présente dans 1 cc. de plasma normal est d'environ 0mg,30.

Vérification expérimentale.

J'ai employé pour les expériences ci-dessous de la liqueur d'ascite, dont la composition se rapproche beaucoup de celle du plasma sanguin, et que j'ai additionnée d'une quantité constante d'urée afin de rendre plus sensibles les différences entre les divers essais :

I. — Dosage de l'urée par le procédé gazométrique.

4 liqueurs ont été préparées :

1.. 2^{cc} liq. d'ascite + 1^{cc} urée 1 0/0 + 1^{cc} CCl^3-CO^2H 25 0/0
2.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 4^{cc} H^2O
3.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 8^{cc} —
4.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 16^{cc} —

Après centrifugation, j'ai prélevé la moitié du volume total de chacun des essais, soit 2, 4, 6, 10 cc., et l'essai gazométrique a été fait sur la cuve à mercure, dans une burette permettant d'estimer le centième de cc. Les chiffres obtenus n'ayant d'intérêt que par leur comparaison, et la correspondance azote → urée étant fonction d'une foule de facteurs physiques et chimiques que je veux négliger, les résultats sont donnés en centimètres cubes d'azote :

Essai	cc. Az	Coefficient classique	Volume d'azote rapporté à l'essai total	Facteur de correction proposé	Volume d'azote corrigé
1.....	1.83	2	3.66	$\frac{4-0.064 \times 2}{4} = \frac{1.936}{2}$	3.54
2.....	1.80	2	3.60	$\frac{8-0.064 \times 2}{8} = \frac{3.936}{4}$	3.54
3.....	1.81	2	3.62	$\frac{12-0.064 \times 2}{12} = \frac{5.936}{6}$	3.58
4.....	1.77	2	3.54	$\frac{20-0.064 \times 2}{20} = \frac{9.936}{10}$	3.52

II. — Dosage de l'urée par le procédé gazométrique en utilisant le sous-acétate de plomb comme défécant.

1.. 2^{cc} liq. d'ascite + 1^{cc} urée 1 0/0 + 1^{cc} sous-acétate Pb
2.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 4^{cc} H^2O
3.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 8^{cc} —
4.. 2^{cc} — + 1^{cc} — + 1^{cc} — + 16^{cc} —

Essai	cc. Az	Coefficient classique	Volume d'azote rapporté à l'essai total	Facteur de correction proposé	Volume d'azote corrigé
1........	1.85	2	3.70	$\frac{1.936}{2}$	3.58
2........	1.84	2	3.68	$\frac{3.936}{4}$	3.62
3........	1.79	2	3.58	$\frac{5.936}{6}$	3.54
4........	1.79	2	3.58	$\frac{9.936}{10}$	3.56

III. — Dosage de l'urée par la méthode de Fosse au xanthydrol. Les 4 essais :

1..	2cc liq. d'ascite	+ 1cc urée 1 0/0	+ 1cc réact. de Tanret		
2..	2cc —	+ 1cc —	+ 1cc —	+ 4cc H^2O	
3..	2cc —	+ 1cc —	+ 1cc —	+ 8cc —	
4..	2cc —	+ 1cc —	+ 1cc —	+ 16cc —	

ont encore été soumis à la centrifugation. La moitié du volume de chacun d'eux a été prélevée et a été additionnée d'acide acétique et de la solution méthylique de xanthydrol.

Voici les résultats obtenus :

Essai	Poids de précipité	Coefficient analytique classique	Poids d'urée dans l'essai total	Facteur de correction proposé	Poids d'urée corrigé
1........	mgr 37,6	× $\frac{1}{7}$	mgr 10,74	$\frac{1.936}{2}$	mgr 10,40
2........	36,9	2 × $\frac{1}{7}$	10,53	$\frac{3.936}{4}$	10,37
3........	36,9	2 × $\frac{1}{7}$	10,53	$\frac{5.936}{6}$	10,44
4........	36,7	2 × $\frac{1}{7}$	10,49	$\frac{9.936}{10}$	10,42

NOTES DE LABORATOIRE

Nouveau mode de purification de l'acide o-méthoxybenzoïque; par M. Eugène CATTELAIN.

(8.11.1926.)

L'acide *o*-méthoxybenzoïque $C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{OH\ (2)}$, découvert par Cahours en 1854 (1), est préparé au moyen du salicylate de méthyle, suivant la méthode de Graebe (2), par méthoxylation de la fonction phénol et saponification de la fonction éther-sel. Sa préparation nécessite trois opérations: 1° transformation du salicylate de méthyle en *o*-méthoxybenzoate de méthyle par action en tube scellé à 100-120° pendant plusieurs heures de l'iodure de méthyle et de la potasse en solution dans l'alcool méthylique :

$$C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{OH\ (2)} + ICH^3 + KOH = C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{OCH^3\ (2)} + IK + H^2O$$

2° Transformation de l'*o*-méthoxybenzoate de méthyle en *o*-méthoxybenzoate de sodium par ébullition de cet éther-sel avec de la lessive de soude étendue :

$$C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{OCH^3\ (2)} + NaOH = C^6H^4<^{COONa\ (1)}_{OCH^3\ (2)} + CH^3OH$$

3° Précipitation de l'acide *o*-méthoxybenzoïque par action d'un acide fort sur la solution d'*o*-méthoxybenzoate de sodium :

$$C^6H^4<^{COONa\ (1)}_{OCH^3\ (2)} + ClH = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{OCH^3\ (2)} + ClNa$$

Ainsi préparé l'acide *o*-méthoxybenzoïque est fortement souillé d'acide salicylique. Or la technique utilisée par Graebe pour l'élimination de cet acide est longue et pénible : elle consiste à faire cristalliser à plusieurs reprises l'acide dans l'eau bouillante, puis à le faire digérer plusieurs heures au bain-marie, avec un lait de chaux, l'acide salicylique se séparant sous forme de salicylate basique de calcium $C^6H^4<^{COO}_{O}>Ca,H^2O$, sensiblement insoluble dans l'eau alors que le sel de calcium de l'acide *o*-méthoxyben-

(1) *C. R.*, 1854, t. **39**, p. 256.
(2) *Ann.*, 1866, t. **139**, p. 137.

zoïque reste en dissolution. Les rendements sont en outre défectueux.

La méthode suivante permet d'obtenir rapidement, en une seule opération et avec des rendements presque théoriques, l'acide *o*-méthoxybenzoïque absolument exempt d'acide salicylique. Elle est basée sur la propriété que possède l'acide acétique de précipiter intégralement, en présence d'acétate de sodium, l'acide *o*-méthoxybenzoïque des solutions d'*o*-méthoxybenzoates alcalins, alors que dans les mêmes conditions les solutions de salicylates alcalins ne sont pas décomposées. La technique que nous utilisons est la suivante :

50 gr. d'acide o-méthoxybenzoïque impur sont délayés dans 250 cc d'eau distillée puis additionnés de lessive de soude pure à 33 0/0 (36° B) jusqu'à dissolution complète et légère alcalinité (25 à 30 cc.). La solution est alors neutralisée au moyen d'acide acétique concentré puis additionnée, après dissolution de 5 gr. d'acétate de sodium, d'un léger excès de cet acide (25 cc.). On refroidit sous un courant d'eau et l'on recueille le précipité formé sur une plaque de Buchner; on lave avec soin avec une petite quantité d'eau distillée (environ 100 cc. employés en 3 ou 4 fois) et l'on dessèche finalement le produit à l'étuve vers 50°.

(Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie analytique.)

Sur un dispositif d'alimentation à niveau constant des bains-marie; par M. G. FOUQUE.

(3.12.1926.)

Les bains-marie à niveau constant du commerce sont d'un prix élevé, ils ne se prêtent pas à tous les usages, en raison de leur forme et de leurs dimensions, et, comme ils comportent généralement un tube soudé ou brasé près du fond, ils sont fréquemment détériorés quand par accident on vient à les chauffer à sec.

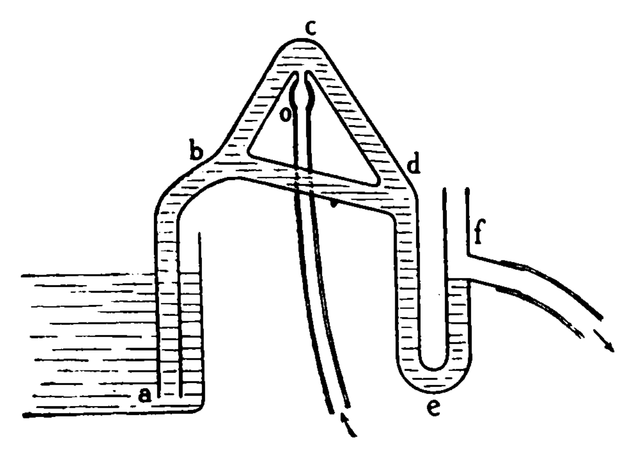
Il serait donc avantageux d'avoir un appareil simple qui, adjoint à un récipient peu coûteux, de forme et de nature quelconques, casserole, capsule, etc..., permette de réaliser un B.-M. à niveau constant

On a essayé divers dispositifs qui, à l'usage, se sont révélés très imparfaits.

Par exemple, un ballon renversé renfermant une provision d'eau ne devant s'écouler qu'à chaque abaissement du niveau permettant une rentrée d'air. En réalité, l'eau s'écoule, et souvent en excès, quand le ballon s'échauffe, par suite de l'augmentation de la force élastique de l'air qu'il contient.

Ou encore, un siphon réunissant l'eau du B.-M. à celle d'un récipient à trop-plein. En vertu du principe des vases communicants, l'eau devrait se maintenir à peu près au même niveau, constant, dans les deux vases. L'expérience montre que le siphon se désamorce rapidement, par suite de l'introduction de bulles d'air provenant du liquide en ébullition.

Le dispositif suivant ne présente pas ces inconvénients :



Un tube en verre ou en métal, *a b c d e f*, quatre fois recourbé, porte une tubulure de trop-plein *f*; une dérivation réunit les deux courbures *b* et *d*, et une olive *o* permet d'adapter à l'appareil un tube en caoutchouc amenant l'eau d'alimentation.

On fait plonger en partie la branche *a b* dans l'eau du B.-M., et l'on règle l'alimentation de manière à obtenir un écoulement faible mais régulier par le trop-plein.

L'appareil, ainsi disposé, fixé bien d'aplomb, pour que le courant d'alimentation se partage entre les deux branches *c b* et *c d*, peut maintenir indéfiniment un niveau constant, légèrement supérieur à celui de la tubulure *f*, soit dans un bain d'eau bouillante, soit même dans une solution saline en ébullition (eau salée, solution de chlorure de calcium, etc.).

Il n'est pas sujet à se désamorcer, parce que l'eau arrive par le haut du siphon et le maintient à froid, évitant ainsi le dégagement de l'air dissous. La dérivation *b d* permet les mouvements du liquide, du trop-plein vers le B.-M. ou inversement, sans que ces mouvements soient contrariés par le courant d'alimentation.

ERRATUM

(*Bull.* t. **39**, p. 1703).

Dans les 3 dernières lignes, supprimer la lettre *v*, *lire par conséquent* : valeur minima de D pour la solution...
et... la tension de vapeur est 760 — D.

LE PLÂTRE

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 11 février 1927.

Par M. Pierre JOLIBOIS,

Professeur à l'École Nationale supérieure des Mines.

Mesdames, Messieurs,

L'utilisation des propriétés du sulfate de calcium est une des plus anciennes manifestations de l'activité industrielle. Depuis des temps très reculés on connaît la qualité remarquable que possède le gypse de faire prise lorsqu'on le mélange à l'eau après l'avoir déshydraté à une chaleur modérée. C'est l'abondance du sulfate de calcium, en particulier dans la région parisienne, sa facile extraction et la faible température à laquelle il suffit de le porter pour lui conférer ses utiles propriétés qui ont fait de la fabrication du plâtre une industrie prospère, bien avant que la chimie à peine née pût lui être de quelque secours.

De nombreux travaux ont été exécutés depuis l'époque de Lavoisier, pour élucider le mécanisme des réactions qui accompagnent la déshydratation du gypse et la prise du plâtre. L'illustre précurseur n'a pas dédaigné de consacrer ses efforts à une question dont l'intérêt pratique était aussi évident et c'est lui qui a prévu dans les produits de déshydratation du sulfate de calcium $SO^4Ca,2H^2O$ l'existence d'un corps nouveau jouant dans la prise un rôle important : le semihydrate $SO^4Ca,1/2H^2O$.

Mais ce n'est que longtemps après, grâce aux travaux de Marignac d'abord et de M. Le Chatelier ensuite, que cette énigme qu'était la prise du plâtre a trouvé une explication réellement scientifique.

Marignac a réalisé la curieuse expérience suivante : Si l'on met au contact de l'eau un excès de sulfate de chaux anhydre après l'avoir chauffé longtemps à 135°, il se dissout d'abord en donnant une solution limpide. Cette solution est instable et cristallise spontanément en déposant du sulfate à deux molécules d'eau. La solution saturée de plâtre cuit est donc sursaturée par rapport au gypse.

C'est de cette observation qu'est parti M. Le Chatelier pour donner de la prise du plâtre l'explication généralement admise et que tous les expérimentateurs ont confirmée. Le plâtre gâché avec de l'eau donne lieu à une solution sursaturée de gypse qui cristallise en

aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres, formant un bloc compact.

En dehors de ces travaux, ayant contribué puissamment à éclairer, en le ramenant à des lois physiques, un phénomène connu depuis fort longtemps en pratique, on avait remarqué, soit au laboratoire, soit surtout dans la technique, quelques propriétés du sulfate de calcium d'ailleurs plutôt nuisibles à son emploi.

Il existe, en effet, dans le sol, certains gisements de sulfate de calcium d'une espèce particulière; ils sont exempts d'eau; c'est la raison pour laquelle on a donné à cette matière cristallisée le nom d'anhydrite. Ce composé est inapte aux emplois industriels et les fabricants de plâtre le considèrent, lorsqu'ils le rencontrent dans les carrières de gypse, comme un élément inerte.

Mais ce n'est là qu'une apparence, car. mis en contact très prolongé avec de l'eau, ce corps finit par donner naissance à du sulfate de calcium à deux molécules d'eau. Cette hydratation accompagnée d'un changement de volume est redoutée par les ingénieurs qui percent des tunnels. En effet, tous les travaux d'art sont disloqués par la prise lente de l'anhydrite, lorsque par suite des forages l'eau des sources naturelles entre en contact avec elle.

Parallèlement à cette propriété du sulfate de calcium anhydre naturel qui ne fait prise que dans des conditions inutilisables, on peut considérer celle du plâtre qui a été chauffé au delà de 700°. Ce composé, anhydre également, n'est pas susceptible de donner lieu après mélange avec de l'eau à la pâte plastique provenant du plâtre cuit à 200° et durcissant en quelques minutes.

Toutes ces propriétés du sulfate de calcium connues depuis bien longtemps sont sanctionnées par les techniques de l'industrie du plâtre qui sont restées stationnaires malgré les progrès de la chimie.

On peut se demander pour quelles raisons j'ai choisi comme sujet d'études les propriétés d'un corps aussi connu et dont la chimie pour un observateur superficiel semble arrivée au point où toute tentative de recherche originale est superflue. La réponse à une telle question peut être instructive, car bien souvent en lisant les travaux, on ignore quelles sont les raisons premières qui ont poussé l'auteur à choisir le thème de ses études.

Tout d'abord je me suis bien souvent rappelé une idée de mon maître, M. Henry Le Chatelier, idée qu'il a exprimée à ses élèves à de nombreuses reprises : Les travaux des laboratoires scientifiques doivent être orientés vers l'étude des corps courants ayant autant que possible des applications pratiques; de cette manière les moindres détails nouveaux risquent d'avoir une répercussion matérielle utile.

Ensuite mes fonctions de professeur m'ayant amené, au sujet de la leçon que je fais sur le plâtre, à me documenter, j'ai relevé dans les différents ouvrages traitant de la question de telles contradictions sur des points importants, que, pour enseigner autre chose que de vagues généralités, il était indispensable de réaliser des expériences afin d'obtenir des précisions nouvelles.

C'est de cette manière que, de proche en proche, l'étude du sulfate de calcium a retenu pendant plusieurs années une partie de

l'activité du laboratoire que je dirige et a donné lieu à plusieurs publications en collaboration avec MM. Pierre Lefevbre et Louis Chassevent et enfin à la thèse de Doctorat ès sciences physiques de ce dernier.

Le but que nous nous sommes proposé surtout était de préciser par des mesures les conditions de la préparation et de la prise du plâtre, mais en effectuant cette étude d'une manière purement scientifique, nous réservant une fois qu'elle serait terminée d'en chercher les applications possibles.

Afin d'exposer l'ensemble des recherches que nous avons effectuées je diviserai le sujet de la manière suivante :

I. Déshydratation du gypse et propriétés du sulfate anhydre.

II. Etude des solutions de sulfate de calcium et prise du plâtre dans différentes conditions.

III. Applications nouvelles.

* * *

Déshydratation du gypse et propriétés du sulfate anhydre.

Le gypse ou sulfate de calcium à deux molécules d'eau est un minerai très répandu qui sert de matière première à la fabrication du plâtre. Etant donné sa faible solubilité (2 gr. p. litre à 18°) il est très facile de le préparer au laboratoire par double décomposition entre le chlorure de calcium et un sulfate soluble.

Si on soumet à l'action de la chaleur le sulfate de calcium hydraté en le maintenant à température constante et en enlevant la vapeur d'eau qui se dégage au moyen d'un courant très régulier d'air sec, la perte de poids que subit le gypse est régulière en fonction du temps. Quelle que soit la température à laquelle on chauffe le sulfate, la déshydratation se poursuit sans que l'on s'arrête à aucun composé intermédiaire.

Même à la température ordinaire, dans le vide phosphorique, le sulfate de calcium se déshydrate en plusieurs semaines sans que l'on puisse constater pour la proportion $SO^4Ca, 1/2\,H^2O$ le moindre changement d'allure dans la courbe du poids en fonction du temps.

Si au contraire on exécute l'expérience en chauffant à l'étuve à 110° le gypse dans un creuset fermé par un couvercle laissant la vapeur d'eau s'échapper, on constate un arrêt très net de la déshydratation dès que les 3/4 de l'eau ont été expulsés.

Etant donné cette différence entre les deux expériences, nous avons étudié systématiquement la déshydratation du gypse dans la vapeur d'eau à la pression atmosphérique. Il suffisait de chauffer un creuset contenant le gypse dans un four électrique, l'ensemble étant placé dans un courant de vapeur d'eau. Nous avons ainsi constaté que jusque vers 160° la déshydratation s'arrête au terme $SO^4Ca, 1/2\,H^2O$. Si l'on augmente la température, la déshydratation se poursuit, et à 200° la courbe obtenue ne présente aucun changement d'allure lorsque la composition du semihydrate est atteinte.

On peut en conclure que la tension de dissociation de ce semihydrate est à 200° supérieure à 1 atmosphère. Aux températures infé-

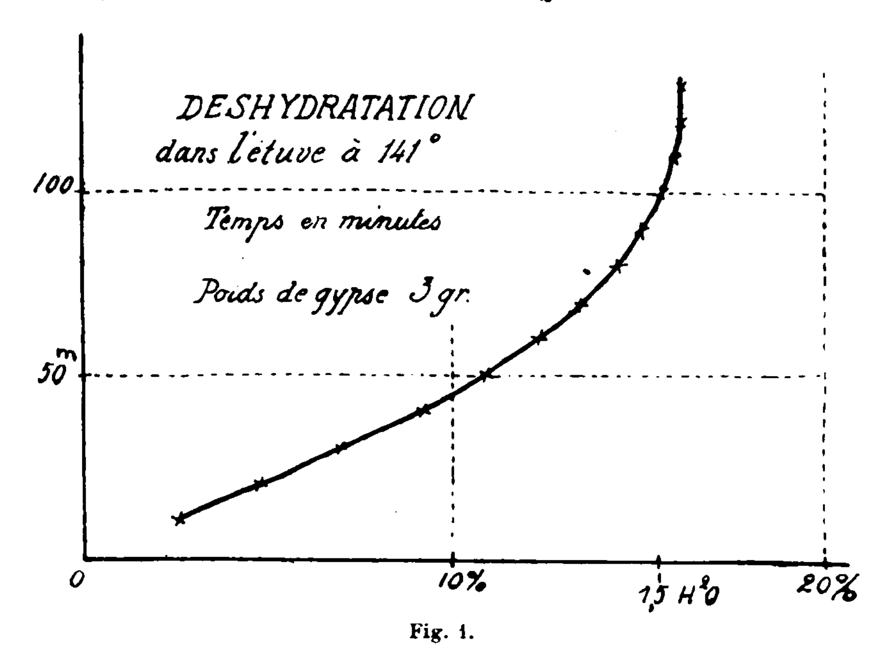


Fig. 1.

rieures, mêmes basses, l'existence d'une atmosphère de vapeur d'eau est nécessaire à l'existence du semihydrate.

Afin de compléter nos connaissances sur le sulfate de calcium, il était nécessaire de chercher les raisons de la transformation que subit le sel anhydre par calcination.

Pour atteindre ce résultat, nous avons étudié les dégagements de chaleur qui ont lieu pendant la calcination. En enregistrant dans un four de température régulièrement croissante la différence entre la température d'un échantillon de sulfate de calcium préparé à 120° et celle d'un autre échantillon préalablement calciné, en fonction de la température, nous avons constaté que le sulfate de calcium subit vers 365° environ une transformation qui se traduit par un dégagement de chaleur. Cette transformation est irréversible et le refroidissement du système n'est accompagné d'aucun phénomène inverse du précédent. Il se produit là une modification que l'on peut comparer à celles que subissent par calcination un grand nombre d'oxydes devenant de ce fait insolubles dans les acides. Il ne semble pourtant pas que l'on puisse ici parler de variétés allotropiques, étant donné la continuité avec laquelle se produit ce changement et l'impossibilité de mesurer nettement un point de transformation réversible.

Une autre série d'expériences semble confirmer cette manière de voir. Si, suivant une méthode instituée par M. Guichard dans ses études sur l'alumine, on met en présence de vapeur d'iode le sulfate de calcium calciné à diverses températures on peut constater

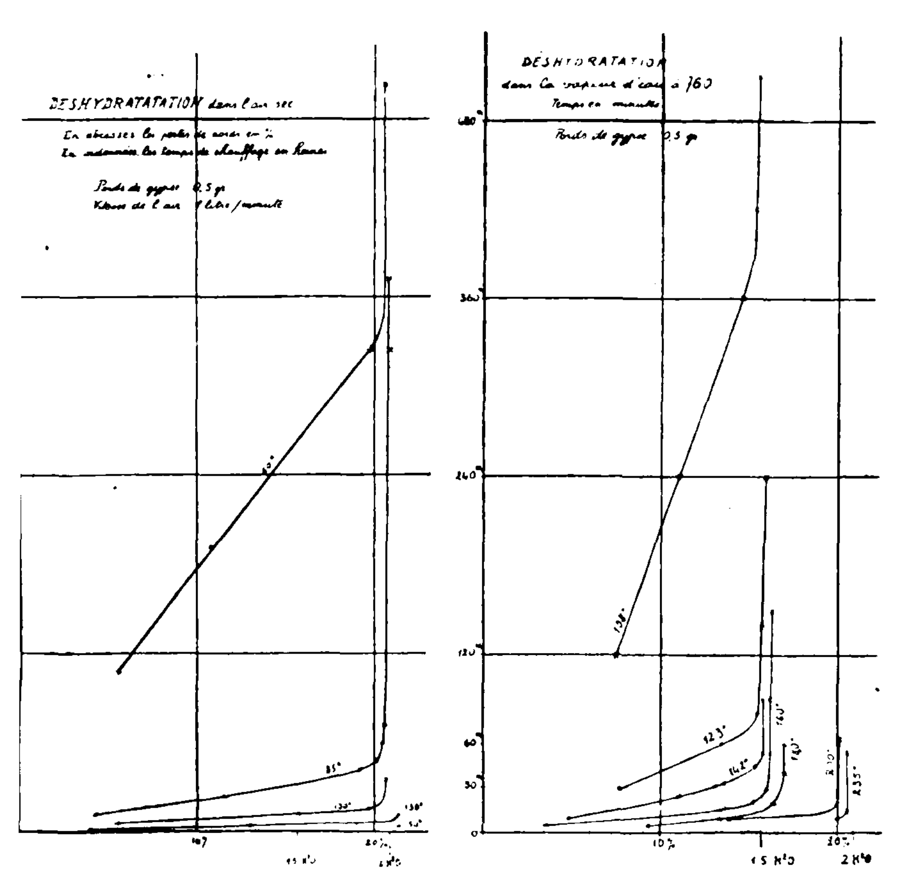


Fig. 2.

qu'il se colore d'une manière continue : noir foncé pour le sulfate calciné à basse température, rose pour le sulfate calciné à 500, incolore à 800°.

On peut donc penser qu'il s'agit simplement d'une diminution de la porosité et de la faculté d'adsorber les vapeurs ; en un mot la surface extérieure chimiquement utile diminue par la calcination.

Ces résultats sont tout à fait d'accord avec ceux que l'on obtient en plaçant le sulfate de chaux dans un courant d'air régulier dont l'état hygrométrique est connu. La facilité d'absorption de l'humidité décroît avec la température de calcination.

Cette facilité d'absorption est d'ailleurs en rapport avec l'état hygrométrique de l'air qui passe sur le sulfate de calcium. Mais la limite d'absorption n'est pas très nette car deux phénomènes se trouvent superposés : l'adsorption de l'eau, phénomène réversible

avec une certaine vitesse et la combinaison par hydratation, phénomène réversible avec une vitesse beaucoup plus lente.

Au point de vue pratique, comme la manutention du plâtre se fait à l'air libre, on peut remarquer que dans l'air (degré hygrométrique 0,83) la reprise d'eau par le sulfate de calcium anhydre cuit à basse température est très rapide et dépasse notablement la teneur correspondant à $SO^4Ca, 1/2H^2O$.

Nous verrons plus loin que l'importance technique que l'on peut attacher à ce résultat a des conséquences pratiques moins graves

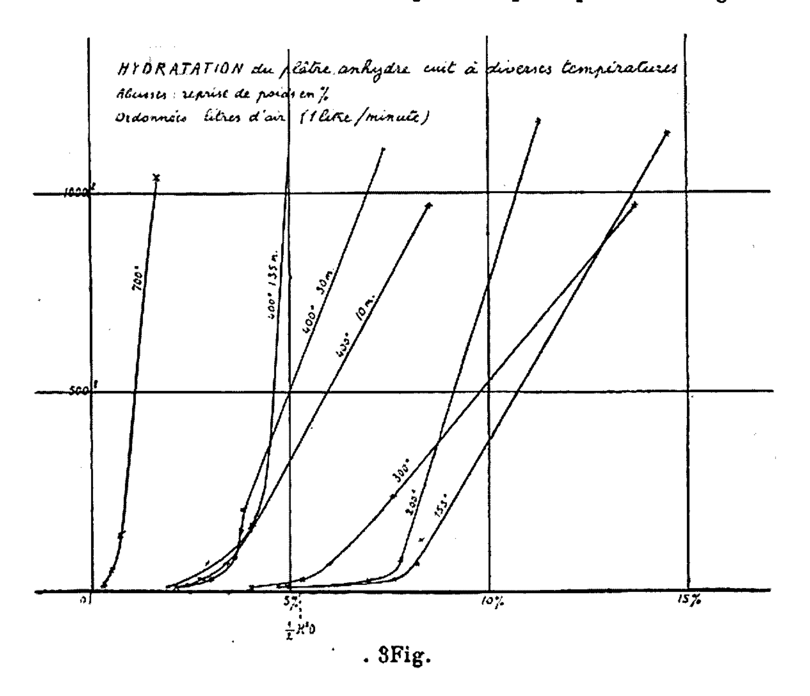


Fig. 3.

qu'il ne peut sembler à priori. En effet, la matière essentielle au point de vue de la prise est $SO^4Ca, 1/2H^2O$ et non pas SO^4Ca. Aussi, tant que la réhydratation ne dépasse pas sensiblement $SO^4Ca 1/2 H^2O$, la matière ne se déprécie pas.

La conclusion que nous pouvons tirer des études actuelles faites sur la cuisson du gypse est la suivante : L'état du sulfate de calcium dépend de deux facteurs : le degré d'hydratation et la surface chimiquement utile. On agit sur ces deux facteurs par la température, par le temps que l'on y maintient la matière. par l'état hygrométrique de l'atmosphère des fours et des silos de conservation. Cela suffit pour comprendre que le plâtre industriel peut être une matière très compliquée si l'on se rappelle, en outre, que le sulfate de calcium est très peu conducteur de la chaleur. Un exemple nous éclairera : Prenons un morceau de gypse un peu volumineux et plaçons-le un temps restreint dans un four à 500° :

Les couches extérieures prendront vite cette température qui se

communiquera lentement au centre par conductibilité et si nous retirons l'échantillon du four avant que le centre ait été porté à 100° nous aurons un produit hétérogène : A l'extérieur, du plâtre surcuit anhydre impropre à la prise; dans la couche suivante soumise de 350 à 200°, du plâtre anhydre ; ensuite, dans la couche soumise de 108 à 160° dans le courant de vapeur d'eau qui résulte de la déshydratation, du semihydrate et enfin, au centre, du gypse inaltéré. Comme un tel échantillon avant d'être livré à l'usage est soumis à la pulvérisation, on conçoit combien il peut y avoir de qualités de plâtre différentes.

Etude des solutions de sulfate de calcium, et prise du plâtre dans différentes conditions.

Il est de toute évidence que pour comprendre les phénomènes de la prise du plâtre, il faut connaître l'action sur l'eau de tous les corps que nous venons de signaler, pris seuls ou même mélangés. Comme une telle étude comporte l'analyse fréquente d'une solution plus ou moins étendue de sulfate de chaux, il était utile de faire choix d'un procédé suffisamment rapide pour doser la quantité de sel dissous. La méthode que nous avons employée se réduit simplement à la mesure par la méthode de Kolrausch de la conductibilité électrique de la solution dans un appareil à électrodes de platine platiné. Il suffit d'étalonner une fois pour toutes cet appareil, maintenu à température constante, au moyen de plusieurs solutions titrées de teneurs différentes. On construit ainsi une courbe qui donne le titre en fonction de la résistance lue. Inversement, au cours d'une expérience, la mesure quasi instantanée de la résistance nous donnera immédiatement la teneur de la solution.

Mais cette technique ne peut rendre compte que des propriétés de la solution. Pour mieux pénétrer dans l'intimité du phénomène, il est également utile d'avoir la mesure des réactions qui ont lieu dans le solide; dans ce but, nous avons suivi les transformations à chaque instant, en mesurant daus un vase de Dewar l'élévation de la température en fonction du temps. Les courbes que nous avons ainsi obtenues nous ont permis de suivre de près la réaction totale de l'eau et du solide.

Il eût été peu indiqué, pour étudier ces phénomènes, de se placer dans les conditions habituelles d'emploi du plâtre; c'est-à-dire de former une pâte fluide donnant lieu à une masse solide à la fin de la prise. Les propriétés de la dissolution eussent été inaccessibles, celle-ci étant, à la fin du phénomène, retenue dans les interstices des cristaux de gypse formé. Aussi nous nous sommes tenus entre deux limites, en présence d'une quantité de solide suffisante pour obtenir des solutions saturées mais assez petite pour qu'il reste au-dessus du solide un liquide maintenu par agitation en contact permanent avec le solide et accessible aux mesures de conductibilité.

Action de l'eau sur le gypse. — La solution de sulfate de calcium a été de nombreuses fois étudiée et la solubilité de ce corps est bien connue à toute température. La courbe de solubilité présente

un maximum vers 40°; on sait qu'il y a là un exemple classique du changement de signe de la chaleur de dissolution qui s'annule en ce maximum.

Action de l'eau sur le sulfate anhydre, cuit à basse température. — Lorsqu'on étudie par la méthode calorimétrique l'action de l'eau sur le sulfate de chaux anhydre cuit vers 150°, on constate l'existence de deux dégagements de chaleur séparés par un temps très appréciable (de l'ordre de 20 minutes). Si l'on prélève de la solution dès le début du phénomène, on constate qu'elle est très riche en sulfate de calcium et fortement sursaturée par rapport au gypse.

La quantité de chaleur dégagée pendant le 1er phénomène croît avec la quantité de sulfate de chaux introduite.

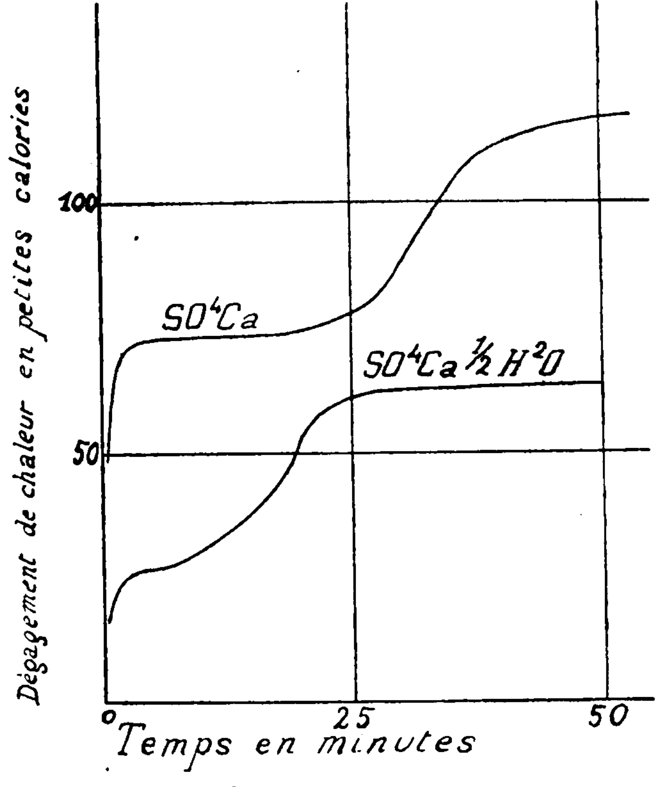


Fig. 4. — Courbes calorimétriques obtenues avec des poids correspondants de sulfate de chaux anhydre et semi-hydraté.

Dès que ce dégagement de chaleur est terminé il reste en présence un liquide formé d'une solution saturée de $SO^4Ca,1/2H^2O$ et un solide entièrement transformé qui est $SO^4Ca,1/2H^2O$. On le pémontre lacilement en recommençant la même expérience avec

$SO^4Ca, 1/2H^2O$ et en constatant le décalage obtenu dans le dégagement de chaleur, alors que les solutions ont la même teneur, ainsi que le montre le tableau suivant :

Température de la solution	Solubilités SO^4Ca	Solubilités $SO^4Ca\ 1/2H^2O$
20°	8,9	8,75
30	7,7	7,35
40	6,2	6,15

Le 1er phénomène constaté par voie thermique est donc la superposition de deux effets :

α) Formation presque instantanée de $SO^4Ca, 1/2H^2O$.

β) Dissolution à saturation de ce corps.

Le second phénomène thermique trouve alors très facilement une explication. La solution saturée de $SO^4Ca, 1/2H^2O$ est instable et au bout d'un certain temps cristallise en donnant naissance à du gypse; en même temps le $SO^4Ca, 1/2H^2O$ formé au début se trouve en présence d'une solution à titre diminué qui lui permet de se dissoudre à nouveau et l'ensemble de ces deux effets s'accélère par suite de la présence de quantités croissantes de gypse qui activent une cristallisation de plus en plus rapide.

En étudiant quantitativement le phénomène au calorimètre et en faisant varier les quantités relatives de sulfate de calcium introduit et d'eau, M. Chassevent a réussi à déterminer la grandeur des dégagements calorifiques qui sont résumés dans le tableau suivant :

	$SO^4Ca \rightarrow SO^4Ca\ 1/2H^2O$	2700 calorie
	$SO^4Ca\ 1/2H^2O \rightarrow SO^4Ca\ 2H^2O$	3600 —
à 19-21°	Chaleur de dissolution $SO^4Ca\ 1/2H^2O$	3100 —
	Chaleur de cristallisation $SO^4Ca\ 2H^2O$	500 —

La solution saturée de $SO^4Ca, 1/2H^2O$. — Il résulte de ces expériences que le corps qui se dissout est le semihydrate et non pas le sulfate anhydre.

Etudions maintenant la solubilité du semihydrate en fonction de la température.

Nous avons mesuré cette solubilité entre 20° et 96° en filtrant rapidement une solution saturée et en l'analysant.

Nous avons ainsi obtenu une courbe indiquant une solubilité décroissant avec la température et coupant à 107° (après extrapolation légère) la courbe de solubilité du gypse.

A cette température la solubilité du gypse devient supérieure à celle du semihydrate et les cristaux de ce dernier corps deviennent les cristaux stables; ceci est confirmé par nos expériences précédentes sur la transformation du gypse en semihydrate dans la vapeur d'eau.

Il convient également de rapprocher ce fait de la présence constate du sulfate de calcium dans les incrustations des chaudières à vapeur sous forme de cristaux de semihydrate.

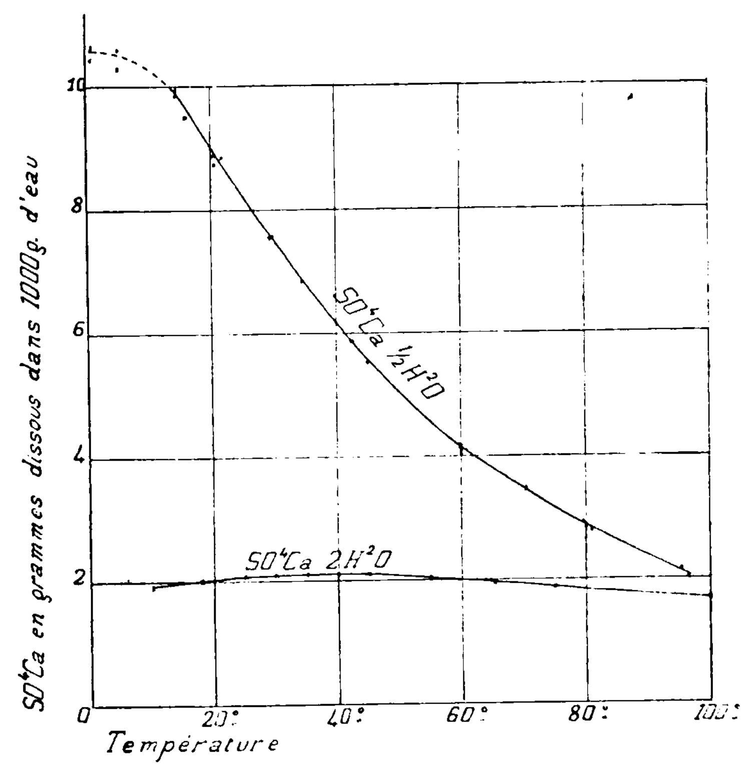


Fig. 5. — Courbe de solubilité de $SO^4Ca . 1/2\ H^2O$.

Considérons maintenant la solution pure de $SO^4Ca,1/2H^2O$ à basse température, à 16°.

Cette solution est instable et a tendance à donner des cristaux de gypse; c'est elle que Marignac a préparé pour la première fois et qui contient un poids de sulfate près de cinq fois plus élevé que n'en contient la solution saturée stable de gypse à la même température.

Une telle solution a tendance à cristalliser spontanément; on pouvait espérer la conserver indéfiniment en éliminant les causes qui, habituellement, font cesser la sursaturation. Il n'en est rien. En filtrant, à l'abri de tout germe, la solution fraîchement préparée au moyen de filtres de collodion serré, en la recevant ainsi traitée dans des vases enduits de paraffine, nous n'avons pu diminuer en rien la vitesse de formation des premiers germes cristallins qui apparaissent à cette température au bout d'une vingtaine de minutes. Au contraire en ajoutant des poids croissants de gypse, nous avons fait cesser la sursaturation en amorçant une cristallisation qui se poursuit d'autant plus vite que le poids de germes introduits est plus élevé.

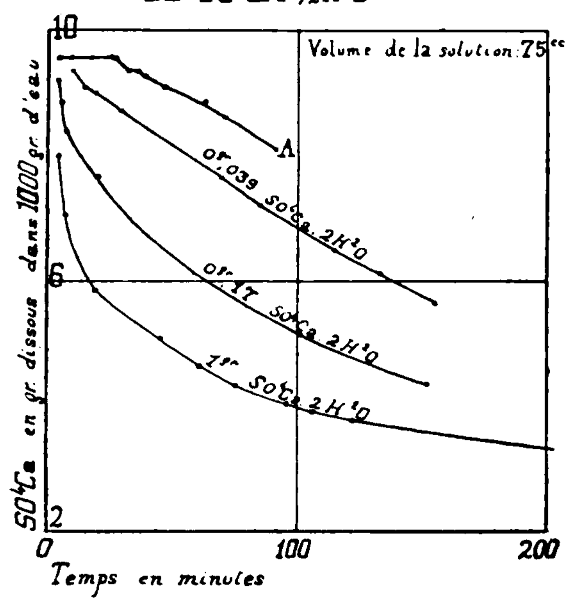


Fig. 6. — Conrbe A : solution seule.
Autres courbes : solutions mises en présence d'un poids de gypse indiqué en face de chaque courbe.

Influence de la température sur la cristallisation des solutions de $SO^4Ca\ 1/2\ H^2O$. — On sait, d'une façon générale, que la vitesse de cristallisation croît avec la température, mais elle décroît lorsque la teneur de la solution se rapproche de la teneur de l'équilibre. Or, à 107° cette vitesse devient nulle puisqu'il y a équilibre entre la solution, le sulfate à $1/2\ H^2O$ et le gypse.

Donc, la vitesse de cristallisation croît quand la température diminue (au-dessous de 107°). Cette vitesse est telle que, vers 10°, il est impossible de filtrer la solution saturée de semihydrate qui cristallise pendant l'opération. C'est pour cette raison que nous n'avons pu prolonger aux basses températures la courbe de solubilité du semihydrate.

Considérons maintenant du semihydrate maintenu vers 80° au contact d'eau. Sa solubilité est relativement faible à cette température, 2,80 p. litre environ, alors que celle du gypse est de 1,80, la tendance à la cristallisation diminue fortement et la solution reste beaucoup plus facilement qu'à la température ordinaire en état de légère sursaturation. Comme non seulement la différence entre

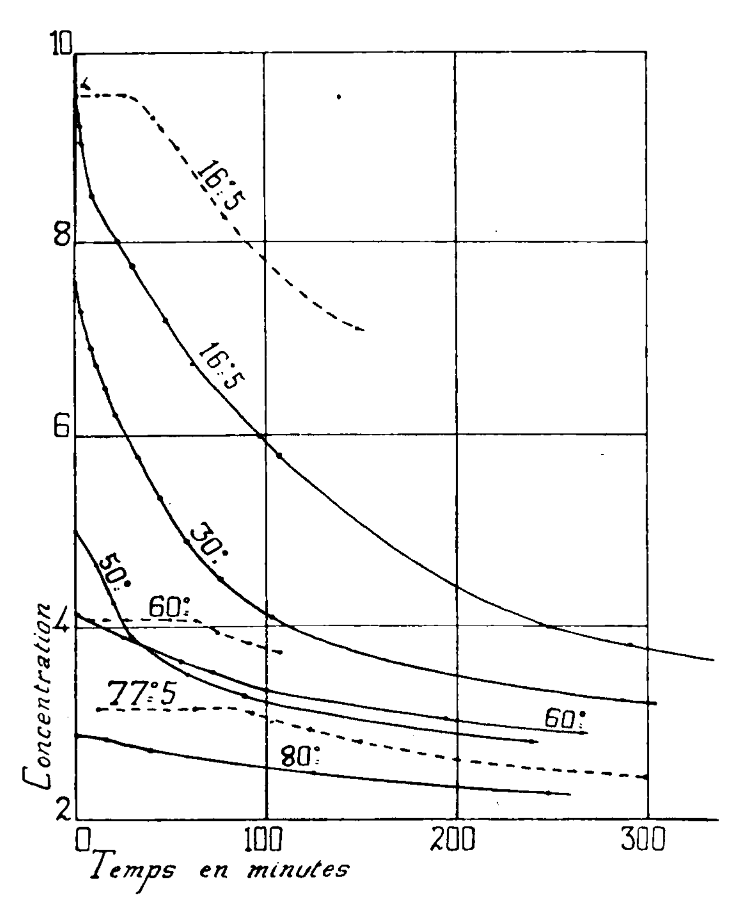


Fig. 7. — Cristallisation à diverses températures des solutions saturées de SO^4Ca 1/2 H^2O ; trait plein : 75 cc. solution + 0gr,17 SO^4Ca 2 H^2O ; trait pointillé : solution seule.

les solubilités mais aussi la solubilité de $SO^4Ca,1/2H^2O$ est faible, on peut maintenir à cette température l'ensemble $SO^4Ca, 1/2H^2O$, solution, sans qu'il y ait prise sensible. Nous reviendrons sur ce point à propos des applications.

Action de l'eau sur le sulfate de calcium cuit à des températures variables. — Les techniques et les résultats précédents nous mettent maintenant à même de comprendre facilement ce qui se passe lorsqu'on met, en présence de l'eau, du sulfate de calcium porté à des températures de plus en plus élevées.

Si, comme précédemment, nous introduisons dans de l'eau une petite quantité de SO^4Ca ayant subi une cuisson à température fixe, nous pouvons suivre, au moyen de la conductibilité électrique

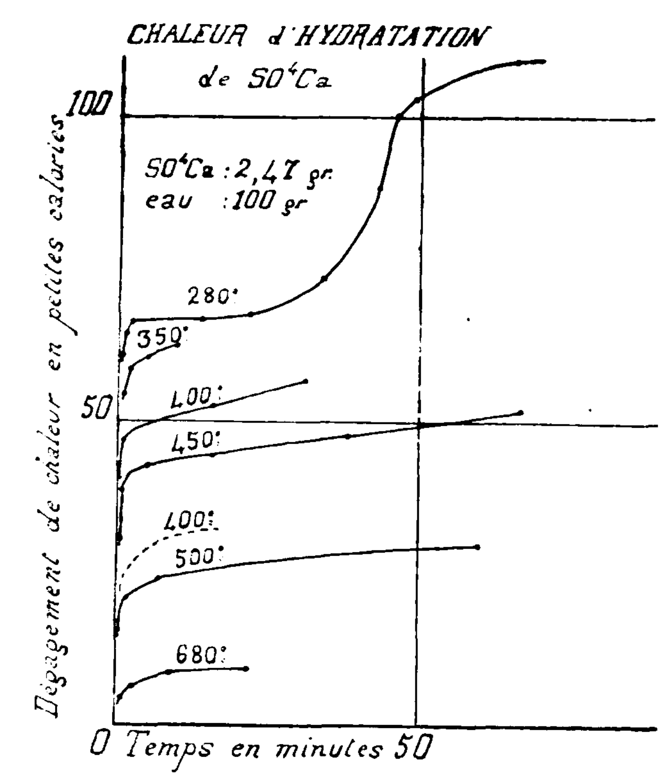


Fig. 8. — Courbes calorimétriques obtenues avec un même poids de sulfate anhydre cuit à différentes températures.

de la solution, les phénomènes de dissolution et de précipitation. Si l'on part de plâtre cuit au-dessous de 300° l'hydratation du solide à l'état $SO^4Ca, 1/2H^2O$ et la dissolution de ce dernier sont très rapides.

Lors de l'absence de germes cristallins préexistants, la cristallisation du gypse commence à s'amorcer spontanément au bout d'un temps de l'ordre de 20 m.; elle s'accélère rapidement par suite de la présence du gypse déjà formé. Lorsqu'il ne reste plus de semi-hydrate, la cristallisation est terminée et la solution prend le titre de la solution saturée de gypse à cette température.

Lorsque le plâtre est chauffé préalablement à des températures supérieures à 300°, l'aspect des courbes qui représentent le titre de la solution en fonction du temps est différent. La solubilité maxima du sulfate semi-hydraté n'est plus atteinte et l'éloignement du maximum de solubilité est d'autant plus grand que la température de cuisson est plus élevée. De plus, la solution reste sursaturée par rapport au gypse d'autant plus longtemps que le plâtre a été plus chauffé.

Ces résultats sont faciles à interpréter si on les compare à ceux de nos expériences préliminaires sur la variation de surface active du sulfate anhydre en fonction de la température. La vitesse d'attaque par l'eau du sulfate anhydre diminuant lorsque la température de cuisson augmente, la quantité de semihydrate formée diminue également; or, la cristallisation du gypse ayant pour effet de diminuer le taux d'une solution qui s'enrichit avec une lenteur d'autant plus grande que la température de calcination est plus

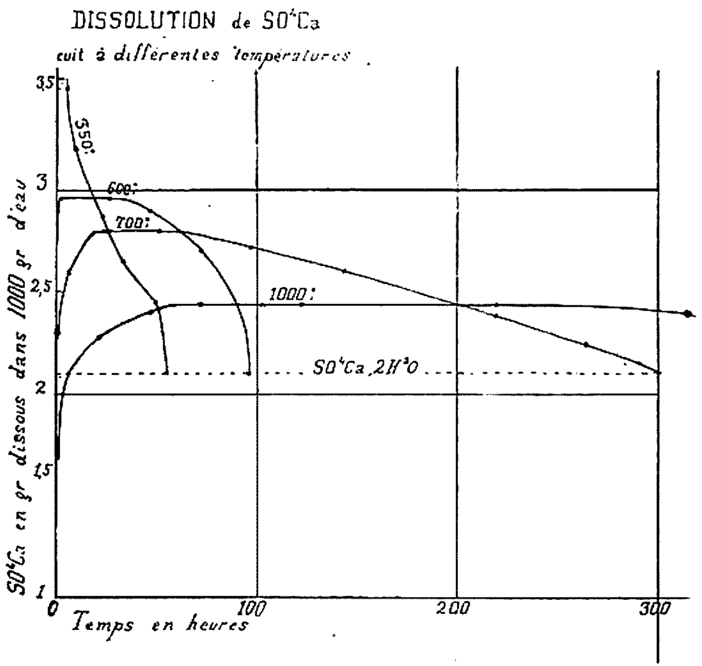


Fig. 9. — Variations de concentration en fonction du temps des solutions obtenues avec du sulfate de chaux déshydraté à différentes températures.

élevée, il se produit une compensation équilibrée entre le phénomène ralenti d'attaque de sulfate anhydre par l'eau et la cristallisation du gypse. Cette compensation, entre le plâtre qui se dissout et le gypse qui se dépose, se traduit, dans les courbes, par une droite horizontale qui rejoint le point de saturation du gypse quand il ne reste plus de plâtre anhydre.

On peut donc dire, contrairement à une opinion répandue à tort, que, puisque toutes les courbes de solubilité en fonction du temps, même celle de l'anhydrite, sont au-dessus de celle du gypse, le plâtre cuit à toute température fait prise; mais il faut ajouter que, pour les plâtres dits cuits à mort. cette prise est des plus lentes. Cette lenteur même peut être un avantage car elle permet l'adjonction d'une quantité d'eau moindre se rapprochant davantage

de la quantité théorique contenue dans le gypse. Il en résulte que le plâtre ayant fait prise dans de telles conditions sera plus dense et plus solide; mais il faut, pendant la prise, le maintenir au contact de l'eau, ou compenser, par des additions fréquentes, l'eau qui s'évapore pendant cette prise très longue.

Applications des études précédentes.

Tous ces résultats nouvellement acquis ont eu pour conséquence pratique le perfectionnement de quelques techniques industrielles et l'introduction d'un instrument de mesure nouveau destiné à déterminer, dans les laboratoires les qualités hydrauliques du plâtre.

Conservation du plâtre gâché. — On sait que les ouvriers qui emploient le plâtre, le gâchent par petites portions dans une auge en bois. La raison principale de cette pratique est la rapidité avec laquelle la prise rend inutilisable les portions de pâte qui n'ont pas été employées de suite. Alors que les entrepreneurs qui emploient le ciment peuvent, à cause de sa prise lente, utiliser des bétonnières qui permettent le gâchage d'une quantité considérable de matière. les plâtriers sont réduits à travailler par petites portions.

Si l'on se reporte aux courbes établies par nous, on constate que la cristallisation de la solution saturée de semihydrate se fait en déposant du gypse avec une lenteur d'autant plus grande que l'on se rapproche davantage de la température de 107°. A 80°, cette cristallisation est très lente et on peut conserver ainsi de la pâte de plâtre pendant plusieurs heures sans que le phénomène de la prise apparaisse d'une manière sensible.

Il en résulte que le plâtre peut être gâché industriellement par grosses quantités pourvu que les appareils dans lesquels on le conserve soient maintenus à une température voisine de 100°. Cette pâte refroidie fait prise normalement.

Plâtre de haute densité. — Le plâtre durci ayant fait prise dans les conditions habituelles est une matière poreuse; les vides très nombreux qui existent entre les fins cristaux de gypse qui constituent le plâtre ayant fait prise, sont dus à l'évaporation de l'excès d'eau qui est nécessitée par la technique d'emploi de la pâte de plâtre; on sait, en effet, que l'un des avantages de l'emploi du plâtre est la fluidité de la pâte au moment de sa préparation. Cette fluidité n'est acquise. d'ailleurs, que par l'addition d'un excès d'eau, considérable par rapport à celui qui est nécessité par le passage de $SO^4Ca, 1/2 H^2O$ à $SO^4Ca, 2H^2O$. En effet, les pâtes liquides habituellement employées sont obtenues par addition au plâtre de 50 à 100 parties d'eau alors que la formation du gypse à partir du semihydrate n'en exige que 18,6 0/0.

Le fait de pouvoir garder le mélange d'eau et de semi-hydrate en présence l'un de l'autre à condition de maintenir l'ensemble à une température voisine de 100° permet d'envisager d'une tout autre manière le gâchage de la pâte. En effet. si l'on cherche à réaliser une pâte contenant juste la quantité théorique d'eau, on obtient un mélange qui n'est pas fluide. Par un brassage ou par une compression on peut répartir l'eau dans toute la masse; cette opération qui

demande un certain temps peut se faire très facilement si l'on maintient l'ensemble aux environs de 90°. La prise étant retardée par l'élévation de la température, on a tout le temps de comprimer le mélange théorique dans un moule approprié. Les bulles d'air qui proviennent de l'évaporation de l'excès d'eau sont ainsi réduites au minimum et la densité apparente du plâtre ayant fait prise au refroidissement est augmentée considérablement.

La courbe ci-contre, établie par M. Chassevent, montre les varia-

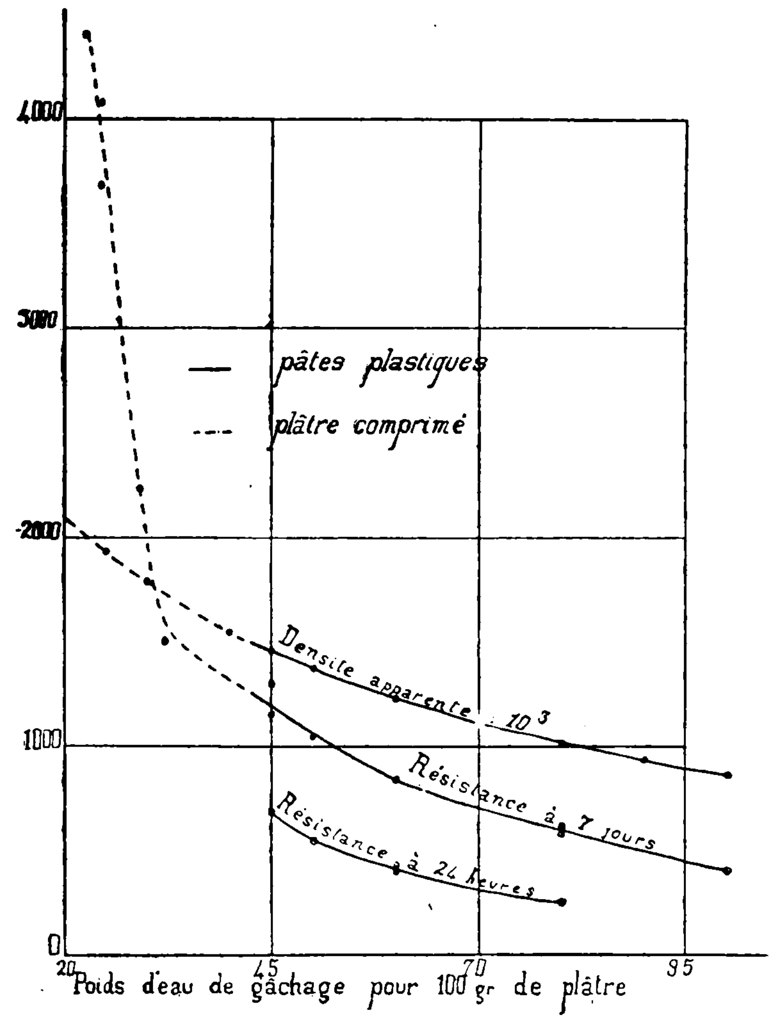


Fig. 10. — Influence de la quantité d'eau de gachage sur la résistance à la compression du plâtre.

tions importantes et simultanées que suivent la densité et la résistance à la compression de ces échantillons dont la solidité est comparable à celle du ciment.

Il est intéressant de comparer à l'albâtre naturelle le produit ainsi obtenu. L'albâtre naturelle est une variété de sulfate à $2H^2O$ translucide très dense et formée d'éléments cristallins de grande dimension. En examinant des lames minces de plâtre comprimé M. Chassevent a reconnu que la texture de l'albâtre était à grains cristallins infiniment plus grands. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'albâtre, dont nous avons cherché sans succès à réaliser la synthèse, est une matière plus transparente et plus fragile que le plâtre de haute densité.

Essais calorimétriques de plâtre. — Nous avons vu précédemment tout le parti que l'on peut tirer, au point de vue scientifique, de l'étude calorimétrique du sulfate de calcium. M. Cloez a montré autrefois que le dégagement de chaleur, pendant la prise du plâtre, était susceptible d'être mesuré simplement. Nous avons cherché à rendre cet essai pratique en construisant un appareil facile à faire fonctionner et dont les indications sont rendues claires par la connaissance des phénomènes que nous avons étudiés antérieurement.

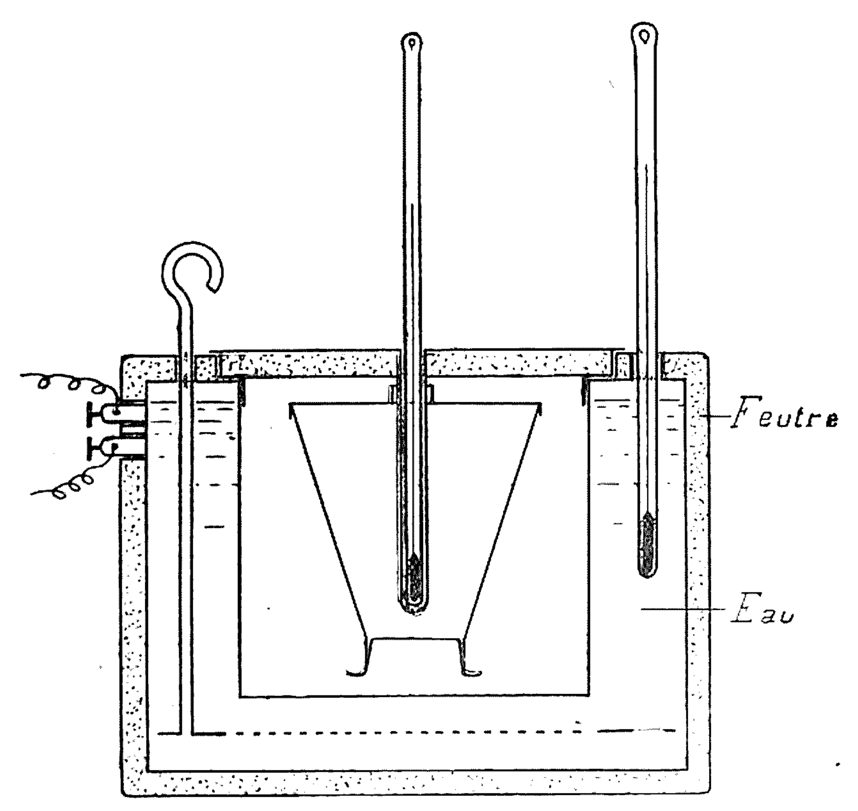


Fig. 11. — Calorimètre établi en vue de la mesure de la prise de plâtre.

On sait qu'en dehors de l'analyse chimique qui ne donne que la composition et ne nous renseigne que très imparfaitement sur les corps contenus dans le plâtre, le seul appareil permettant d'étudier la prise est l'aiguille de Vicat.

C'est, schématiquement, un instrument assez grossier qui permet de préciser l'instant auquel une pâte, correspondant à un mélange donné, perd sa fluidité au point de ne plus se laisser perforer par une aiguille chargée d'un poids connu. Le temps ainsi mesuré correspond à la fin de la prise.

Afin de créer un appareil de contrôle fondé sur la connaissance actuelle des phénomènes de prise. nous avons mis au point un calorimètre spécial pour étudier thermiquement un plâtre industriel. Sans vouloir entrer dans des détails de construction, il nous suffit de rappeler que le calorimètre que nous avons établi doit présenter les propriétés suivantes :

1° Contenir une masse de plâtre assez élevée pour se trouver dans des conditions industrielles.

2° Être facile à nettoyer, ce que nous avons réalisé en donnant une forme conique au récipient contenant le plâtre qui peut ainsi être démoulé facilement.

3° Rendre l'appareil indépendant du refroidissement, but que

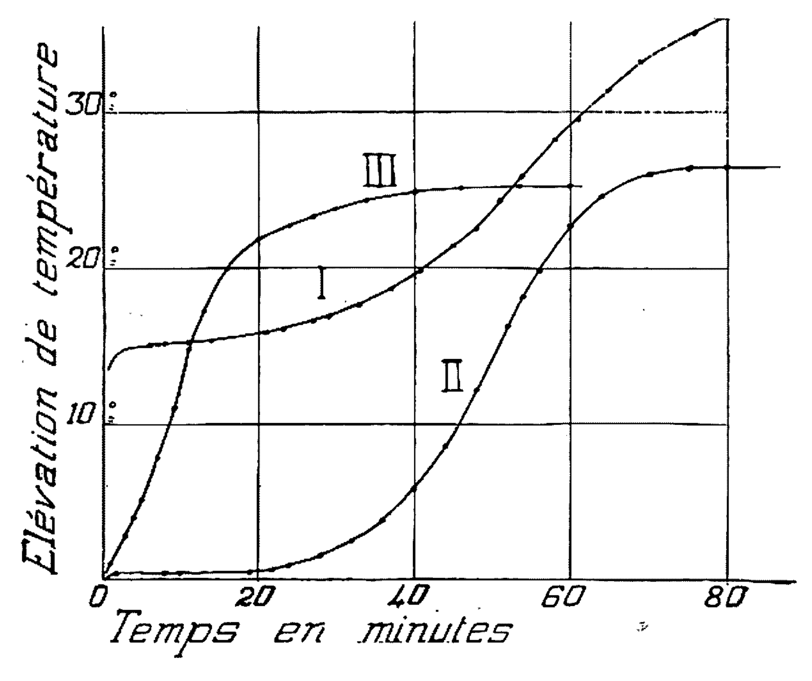


Fig. 12. Courbes calorimétriques obtenues avec différents plâtres :

I. Plâtre anhydre. — II. Semihydrate. — III. Semihydrate mélangé de gypse.

nous avonsatteint en entourant le calorimètre d'une enceinte à température réglable.

4° Mesurer d'une manière pratique la température de la masse de plâtre par l'emploi d'un tube de cuivre contenant un thermomètre divisé en 1/2 degrés.

Grâce à cette disposition il nous a été facile de construire des courbes traduisant la température en fonction du temps.

Ces courbes nous renseignent immédiatement sur la nature du plâtre qui fait prise.

Un dégagement de chaleur instantané suivi d'un arrêt puis d'une reprise au bout d'un certain temps décèle le plâtre anhydre (I). Un dégagement de chaleur ne prenant naisssance qu'au bout d'un certain temps (début de prise de l'aiguille Vicat) nous donne la certitude de la présence du semihydrate pur (II). Si on mêle à ce corps, du gypse dont les cristaux amorcent la prise, le dégagement de la chaleur est très rapide et le temps de prise se trouve très diminué (III). De plus, pour le même poids de plâtre, la variation de température nous renseigne sur la température de cuisson du plâtre ; un plâtre trop cuit s'hydrate très lentement.

Cet essai, exécuté parallèlement avec un dosage de l'eau contenu dans le plâtre, nous éclaire complètement sur les qualités d'un plâtre.

Voici, tel que je le conçois aujourd'hui, l'exposé de nos idées sur la fabrication, la prise et l'essai du plâtre. Il reste encore bien du chemin à parcourir pour que la question soit entièrement éclaircie ; je n'ai pas insisté beaucoup sur les incertitudes qui entourent les phénomènes de surcuit dans le plâtre ; il y a dans ce domaine à entreprendre de nouvelles recherches qui jetteront une lumière sur toutes les questions connexes relatives aux changements que subissent les solides calcinés (1).

(1) On trouvera dans la thèse de M. Chassevent, parue dans les *Annales de Chimie*, en 1926 et 1927, une bibliographie très complète des mémoires relatifs au plâtre. Je n'ai pas cru devoir la reproduire ici.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. SOMMELET.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. R. LE GUYON, EUVALDO-DINIZ, BONNET, Jules LABARRE, DIEMER, Abel SANCHEZ-DIAZ, Mlle BOUDOT.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Pierre JACQUET, ingénieur-chimiste I. C. P., 80, boulevard du Montparnasse, à Paris, présenté par MM. R. MARQUIS et BILLY.

M. Henri STEINMANN, ingénieur, 15, rue de Chanzy, à Bécon-les-Bruyères, présenté par MM. DUFRAISSE et GAILLIOT.

M. Ennemond PAGNON, ingénieur-chimiste I. C. T., licencié ès Sciences, 4, rue Comte-de-Grasse, à Grasse, présenté par MM. P. SABATIER et L. S. GLICHITCH.

M. Guy EMSCHWILLER, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, présenté par MM. A. JOB et G. URBAIN.

M. Paul JAYLES, 13, rue Raymond IV, à Toulouse, présenté par MM. P. SABATIER et GIRAN.

MM. René MUYARD, 93, rue Truffaut, à Paris, et Henri RETAILLIAU, 53, boulevard des Batignolles, à Paris, chimistes à la Société des Matières colorantes à Saint-Denis, présentés par MM. THESMAR et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches expérimentales sur la polarisation galvanique du nickel, thèse de M. St. Triaudatil.

Un pli cacheté (n° 447) a été déposé par M. CAMPARDOU à la date du 20 décembre 1926.

Un pli cacheté à été déposé par M. CORNUBERT à la date du 20 décembre 1926.

Sur l'huile de Mesoplodon Bidens.

MM. Emile ANDRÉ et Henri CANAL exposent les résultats que leur a fourni l'étude de l'huile d'un cétacé de la famille des Zyphioïdæ : le Mesoplodon bidens, Sowerbey.

Cet animal est fort rare; depuis qu'il a été décrit pour la première fois en 1800, il en a été capturé eu tout 38 individus qui ne sont d'ailleurs pas tous rapportés à une seule espèce.

Celui dont les auteurs ont étudié l'huile s'était échoué en 1908, à Saint-Vaast-la-Ilougue. Cette huile, par ses propriétés et sa composition, se rapproche beaucoup de l'huile de lard de cachalot.

Elle contient 51 0/0 de matières insaponifiables et 49 0/0 d'acides gras. Les eaux résiduaires de la saponification contenaient une petite quantité de glycérine correspondant à 0,70 0/0 du poids de l'huile.

Les matières insaponifiables sont constituées pour un quart par de l'alcool cétylique $C^{16}H^{34}O$ et pour les trois quarts par de l'alcool oléylique $C^{18}H^{36}O$.

Les acides gras contiennent de 1 à 1,5 0/0 d'un acide saturé de bas poids moléculaire, insoluble dans l'eau, fondant à 4° et possédant une odeur forte et désagréable. Ses propriétés correspondraient à celles d'un acide de formule $C^{9}H^{18}O^{2}$ à chaîne arborescente (acide isopélargonique) qui n'a jamais encore été trouvé dans aucun corps gras.

En fait d'autres acides gras saturés, les auteurs n'ont trouvé que de l'acide palmitique et de l'acide stéarique en faible quantité d'ailleurs.

Les acides liquides appartiennent tous à la série monoéthylénique (série oléique). Il n'a pas été décelé d'acides fortement non saturés (série clupanodonique).

La présence des acides oléique, gadoléique et érucique a pu être caractérisée ; l'acide oléique est de beaucoup le plus abondant.

En résumé l'huile de Mesoplodon bidens se rapproche beaucoup de l'huile de cachalot et de celle d'Hyperodon rostratus : l'oléate d'oléyle en est le constituant principal.

Sur les alliages magnésium-argent.

M. P. Laffitte a étudié les alliages d'*argent* et de *magnésium* en associant à la métallographie microscopique une méthode purement chimique. Cette méthode consiste à éliminer le magnésium de ces alliages à l'état de combinaison organo-magnésienne. Elle a été signalée en 1909 par MM. Lebeau et Bossuet [*Rev. Métallurgie*, t. **6**, (1909), p. 273-278] et appliquée par ces auteurs au système magnésium-silicium.

Les alliages magnésium-argent étaient préparés par fusion de deux métaux sous une couche de chlorure de potassium. Après examen métallographique, l'échantillon était pulvérisé et séché, puis soumis à l'action de l'iodure d'éthyle et de l'éther anhydre dans une atmosphère d'azote. Une fois la réaction terminée, le résidu pulvérulent était séparé du réactif, puis il était dissous en solution azotique ; enfin l'argent y était dosé à l'état de sulfocyanure. Dans ces conditions, on constate que, jusqu'à des teneurs en argent de 74,5 0/0 environ, il y a dissolution complète du magnésium. Mais alors que dans le cas des alliages magnésium-silicium le composé $SiMg^2$ n'est pas attaqué, dans le cas des alliages magné-

sium-argent, les composés Mg^3Ag et MgAg sont décomposés et dans tous les cas le résidu obtenu est de l'argent pur. Il en est ainsi quelle que soit la région du diagramme dans laquelle est pris l'alliage sur lequel on opère (pour des alliages contenant moins de 74,5 0/0 d'argent), que le magnésium s'y trouve à l'état libre ou à l'état combiné.

SÉANCE DU VENDREDI 9 JANVIER 1927.

Présidence de M. DELÉPINE, *vice-président.*

Assemblée générale

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Pierre JACQUET, Henri STEINMANN, Ennemond PAGNON, Guy EMSCHWILLER, Paul JAYLES, René MUYARD, Henri RETAILLIAU.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. Luis A. BONTEMPI, Dr en chimie, Calle Paso 776, Buenos-Ayres, présenté par MM. ABELADO et DEULOFEU.

M. André THOMAS, chimiste à la Société Prolor, à St-Dié (Vosges), présenté par MM. JUSTIN-MUELLER et R. MARQUIS.

M. Ohannes KÉCHICHIAN, chimiste, 40, rue d'Enghien, Paris (10e), présenté par MM. DESGREZ et LESCŒUR.

M. Albert HENNE, Dr ès sciences chimiques, C/o, C. R. B. Educational Foundation, 42, Broadway N. Y. U. S. A., présenté par MM. F. CHAVANNE et H. WUYTS.

M. Marcel BANOS, ingénieur-chimiste I. C. T., à Saint-Pierre-du-Mont, par Mont-de-Marsan (Landes), présenté par MM. J. F. DURAND et R. NAVES.

MM. Nicolas ELAGUINE, Boris KAZANSKY, Xénophon KOTCHECHKOFF, Alexandre NESMEJANOFF, Pierre BORISOFF, Michel OUCHAKOFF, assistants à l'Université de Moscou, présentés par MM. ZELINSKY et LONGUINOF.

M. BERGE, élève ingénieur des Manufactures de l'État, 53, quai d'Orsay, à Paris, présenté par MM. DUBRISAY et JOLIBOIS.

Mme DE LESTRANGE, 9, quai Malaquais, présentée par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. FUNCKE, Institut Pasteur, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. William HESTER, Boylston Hall, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A., présenté par MM. Ch. MOUREU et BLATT.

M. ETIENNE, professeur à l'Ecole nationale supérieure des Mines, présenté par MM. Gabriel BERTRAND et JOLIBOIS.

Un pli cacheté a été déposé par M. Pierre LORIETTE à la date du 11 Janvier 1927.

Élections.

MM. Delange et Thesmar, sont nommés vice-présidents pour 3 ans.

MM. Claude, Copaux, Fleurent, Matignon, Mme Ramart, sont nommés membres du Conseil pour 3 ans.

MM. Bourion, Godchot, P. Job, A. Lumière, Mignonac, sont nommés membres du Conseil non résidants pour 3 ans.

M. Tiffeneau, est maintenu dans ses fonctions de secrétaire.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1926.

Élections.

Le Bureau est ainsi constitué pour 1927 :

Présidente	Mlle Cauquil.
1er Vice-Président	M. Derrien.
2e Vice-Président	M. Astruc.
Secrétaire	M. Raynaud.
Secrétaire adjoint	M. Bedos.

Obtention d'alcool éthylique à partir du sarment de vigne.

MM. Carrière et Archimandriti font connaître tout d'abord les divers procédés qui ont été proposés pour la saccharification de la cellulose.

Ils exposent ensuite les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude méthodique de la saccharification du sarment de vigne par les acides minéraux étendus. Comme conclusion à cette étude ils préconisent l'emploi d'acide chlorhydrique à 1 0/0 durant quatre heures à l'ébullition pour la saccharification du sarment finement divisé. La solution sucrée et acide ainsi obtenue peut sans inconvénient être employée pour la saccharification d'une quantité nouvelle de sarment. L'opération est ainsi réalisée 4 fois de suite et permet d'avoir des solutions sucrées contenant 12 0/0 de sucres dont 70 0/0 sont fermentescibles.

Une description détaillée de cette étude et du procédé préconisé est parue dans la *Revue de Viticulture* n° 1688 du 4 novembre 1926.

M. E. Canals et Mlle P. Gombert se sont occupés du transport électrique de la sucrase, en utilisant de faibles différences de potentiel. Ces auteurs ont d'abord constaté que la sucrase de levure est bien un colloïde électronégatif, confirmant ainsi les vues et les expériences de L. Michaelis ; ils ont en outre noté que le transport électrique s'effectue mieux lorsqu'on opère à des p_H voisins de la neutralité.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 18 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. BOURION.

M. MANTA expose, au nom de M. VAVON et au sien, les résultats obtenus dans l'étude comparée des acides cinnamique, allocinnamique et de leurs éthers.

L'acide allocinnamique a été préparé par hydrogénation ménagée de l'acide phénylpropiolique à l'aide du noir de platine.

Des mesures directes et des comparaisons faites avec l'α-pinène montrent que l'acide allocinnamique s'hydrogène plus facilement que son isomère. La saponification de l'allocinnamate d'éthyle (isomère cis) est environ *2 fois plus lente* que celle du cinnamate d'éthyle (isomère trans). Ce résultat est d'accord avec les faits déjà observés sur les éthers des cyclohexanols et cyclopentanols substitués cis et trans.

Cette étude comparée est poursuivie.

M. ANZIANI expose, au nom de M. VAVON et au sien, les premiers résultats d'une étude de l'empêchement stérique daus l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les cétoues cycliques.

Il montre d'abord que le *dosage* des aldéhydes et des cétones par le chlorhydrate d'hydroxylamine semble d'une application générale, ainsi qu'il résulte d'essais effectués sur des aldéhydes et cétones de types variés : aldéhyde propylique, acroléiue, citronellal, aldéhydes benzoïque, métanitrobenzoïque, pipérounal, vanilline, aldéhyde cinnamique, acétone ordinaire, acétophénone, α-ionone, beuzylidène-acétone, cyclohexanones *o* et *p*-substituées.

Pour effectuer le dosage on met un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 fois la quantité théorique) et on titre HCl mis en liberté par la soude en présence de bleu de bromophénol.

La structure de la molécule a une influence très marquée sur la vitesse de réaction : ainsi dans une série d'expériences faites sur la cyclohexanone, les *o*-méthyl, propyl et cyclohexyl-cyclohexanones, les vitesses ont été respectivement de 1500 — 200 — 50 — 1.

Cette sensibilité de la vitesse à la structure de la molécule laisse espérer que la mesure de cette vitesse rendra des services dans l'étude de l'isomérie des cétones cycliques.

Action de l'aldéhyde benzoïque sur quelques cyclanones. Influence des groupes alcoyle sur les différentes propriétés des cétones.

M. CORNUBERT s'appuyant sur des résultats acquis en collaboration avec son regretté maître M. A. Haller (séances des 28 février et 19 décembre 1925) et sur les travaux qu'il poursuit avec M. Ch. Borrel, H. Le Bihan et R. Humeau, a développé les considérations sui-

vantes (tous détails seront donnés dans des mémoires et dans un exposé d'ensemble qui paraîtront au *Bulletin*).

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur des cyclanones contenant les groupes -CH^2-CO-CH^2CH^3 ou -CHR-CO-CHR'- sous l'influenee de l'acide chlorhydrique, a conduit actuellement à 12 substances de même type sans compter la tétrahydrocarvone étudiée à ce point de vue par Wallach. Toutefois toutes les cétones comportant ces groupements ne donnent pas de combinaisons de cette nature. L'isolement d'un nombre aussi élevé de corps de même structure rend nécessaire la détermination de leur constitution (on a admis jusqu'ici qu'ils représentent des combinaisons tétrahydropyroniques). Ce travail s'impose d'autant plus que si ces corps sont effectivement des dérivés tétrahydropyroniques, leur production peut représenter nn moyen de distinguer les formes cis et trans des α.α'-dialcoylcyclanones, ce que l'auteur va vérifier sur les α.α'-diméthylcyclohexanones et α.α'-dibenzylcyclohexanones.

Cette réaction distinguant les isomères α.α et α.α', a permis d'étudier la composition de cinq α-dialcoylcyclohexanones et pentanones obtenues par la méthode de M. A. Haller à l'amidure de sodium. Dans les cinq cas on a trouvé 85-95 0/0 d'isomère α.α; il y a donc formation élective des groupes géminés. Ce résultat est tout à fait inattendu si on se rappelle: 1° L'effet annihilant des groupes alcoyle en α sur les propriétés du groupe carbonyle (oximes, semicarbazones, bisulfltiques, oxydation) et dans certains cas sur l'activité de certains atomes d'hydrogène en α par rapport au CO (non formation de benzylidéniques) et 2° l'effet généralement répulsif de ces groupes alcoyles dans l'halogénation des cyclanones.

En ce qui concerne l'effet annihilant des alcoyles, l'auteur a fait connaître qu'il a préparé une série de cyclohexanones de plus en plus chargées en α par rapport an carbonyle, avec lesquelles il a observé une diminution progressive de l'activité du CO, ce qui lui a permis de faire des séparations, par oximation fractionnée par exemple ; ceci l'amène, avec ces cétones très chargées, à déterminer la propriété ultime permettant la caractérisation du carbonyle et à examiner s'il y a un ordre régulier de disparition des différentes propriétés (1).

Enfin, si le cas particulier de la tétrahydrocarvone (et celui de la carvénone qui a également donné à Wallach une « tétrahydropyrone ») est ainsi rentré dans un cadre plus général, il en est un encore qui reste isolé, c'est celui de l'eucarvone étudié aussi par Wallach. Au nom de M. Borrel et au sien, M. Cornubert a développé alors les considérations suivantes. L'eucarvone, à laquelle les travaux de Wallach font accorder la formule :

```
CH = CH-CH
 |           \
 |            C-CH³
 |           /
(CH³)²C--CH²-CO
```

(1) La même étude est actuellement poursuivie, en collaboration avec M. Le Bihan, relativement aux propriétés de la fonction alcool : uréthanes, éthers-oxydes (préparés par une méthode de sodation des cyclohexanols à l'amidure), éthers-sels, etc.

qui est celle d'une triméthylcycloheptadiénone, donne, sous l'influence de l'éthylate de sodium, comme l'a observé cet auteur, une combinaison benzyiidénique normale de couleur jaune pâle fondant à 112-113° et une combinaison incolore fondant à 193-194°, de formule $C^{24}H^{24}O^2$. La formule représentative de cette cétone ne comportant ni le groupe $-CH^2-CO-CHR-$, ni le groupe $-CHR-CO-CHR'-$, le corps $C^{24}H^{24}O^2$ qui correspond lui aussi à la combinaison d'une molécule de cétone et de deux molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau, ne peut être du même type que les 14 corps sus-visés. Les auteurs pensent et se proposent de vérifier que ce corps $C^{24}H^{24}O^2$ provient de l'addition de deux molécules de benzaldéhyde sur le système conjugué avec perte subséquente d'une molécule d'eau, ceci par analogie avec les réactions d'addition fournies sous l'influence de l'éthylate de sodium par l'aldéhyde benzoïque et l'indène et surtout par cet aldéhyde et le cyclopentadiène (sans perte d'eau, il est vrai).

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU SAMEDI 11 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. BATTEGAY.

Fixation des colorants basiques sur sels minéraux complexes.

A la suite de déterminations de solubilité de plusieurs colorants basiques dans différents acétates, M. Mario MICHELS estime que les colorants basiques ne peuvent pas se dissoudre dans l'acétate de cellulose. En effet l'acétate de cellulose pur ne se teint pas avec les colorants basiques : toutefois, la soie à l'acétate se teint, parce qu'elle renferme des sulfates de cellulose qui, même dans une proportion de 0,5 0/0, fixent des colorants basiques. Le pouvoir mordant des sels complexes minéraux est dû à la présence de groupes actifs dans la molécule, tels que SO^3, CrO^3, MoO^3, WO^3, UO^3, CN, SCN et autres. Les conditions nécessaires pour que les sels complexes qui renferment ces groupes puissent former avec les colorants basiques des laques insolubles et solides à la lumière sont tout d'abord de posséder des caractères colloïdaux vis-à-vis du milieu solvant, ensuite de se trouver à l'état de fine division ou gonflement micellaire. Les groupes actifs enfin ne doivent pas être trop condensés dans la molécule. Le ferrocyanure cuivreux ($Cu^4[FeCy^6]$) p. ex. fixe les colorants basiques mieux que le ferrocyanure cuivrique — $Cu^2[FeCy^6]$ — ; il les fixe même beaucoup mieux que les tannates, aussi la solidité des laques ainsi formées soit à la lumière, soit au lavage, est-elle supérieure. Les « sols » d'acide silicique $(SiO^2)^n$ ne précipitent que les colorants basiques qui renferment deux noyaux benzéniques, tandis que les sols de $(MoO^3)^n$ précipitent aussi les colorants basiques dérivés du triphénylméthane.

Sur l'ortho-phénylène-thiourée.

M. Battegay et P. Bosc retracent d'abord les travaux qui ont fait l'objet d'une communication précédente (1) et qui se résument ainsi : l'ortho-phénylène-thiourée semble pouvoir se présenter sous deux formes tautomères : thiocarbonique et thiolique ou pseudo. Alors que la seconde forme est mise en évidence par des réactions chimiques simples, telles que l'oxydation avec formation d'acide benzimidazol-sulfonique, la forme thiocarbonique n'a pu être décelée jusqu'ici. En particulier, tous les essais de désulfuration ont échoué.

Dans la communication présente, les auteurs ont essayé d'approfondir la constitution de la phénylène-thiourée, soit par l'étude de certains homologues simples, soit par le moyen d'un examen spectrophotométrique.

La première méthode les a conduits à la N-phényl-phénylène-thiourée qui présente les mêmes caractéristiques chimiques que le produit précédent, avec toutefois une fonction acide plus prononcée. Mais les essais destinés à obtenir le second composé : la N.N'-diphényl-phénylène-thiourée n'ont pas abouti à des résultats positifs.

Quant aux essais spectrophotométriques, les premiers résultats qualitatifs ont permis de constater une grande analogie entre les courbes de la phénylène-thiourée, de son homologue N-phénylé et de leurs dérivés acétylés.

Les essais quantitatifs, effectués d'une part sur le benzimidazol et l'acide benzimidazol-sulfonique, et d'autre part sur la phénylène-thiourée et son homologue N-phénylé, ont permis de grouper les courbes obtenues en deux systèmes caractéristiques : l'un (comprenant les deux produits de constitution bien définie) est déterminé par des courbes à bandes étroites avec un faible coefficient d'absorption, l'autre (comprenant la phénylène-thiourée et son homologue) avec deux bandes très larges et un coefficient d'absorption beaucoup plus accentué. La différence marquée entre ces deux systèmes de courbes rend très probable l'hypothèse de la phénylène-thiourée, mais les résultats obtenus jusqu'ici ne permettent aucune affirmation décisive.

Les auteurs signalent d'autre part l'obtention d'un second isomère monobenzoylé qui se forme par transformation lente du premier dérivé monobenzoylé obtenu par réaction Schotten-Baumann. Ces deux isomères se distinguent par leur attitude à la chaleur et leur action vis-à-vis de la soude caustique. Leurs propriétés spécifiques permet de supposer qu'ils se déduisent l'un de l'autre par une transposition du groupe benzoyle de l'atome de soufre à l'atome d'azote.

La solubilité du sulfure de nickel.

M. R. Flatt expose ce qui suit :

Dans une publication précédente (*Helv. chim. Acta*, t. **6**, p. 698, 1923) il a été montré que la solubilité des sels dans l'eau dépend des

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 1499 ; 1926.

charges et des volumes des ions. L'analogie entre la solubilité des sels de Pb et des sels alcalino-terreux (sulfates, carbonates, nitrates, etc.) provient du fait que le cation du Pb est bivalent comme les cations des métaux alcalino-terreux et occupe un volume intermédiaire entre les volumes des cations $Sr^{\cdot\cdot}$ et $Ba^{\cdot\cdot}$.

Pour expliquer la différence considérable entre la solubilité du PbS et celles de SrS et BaS, on a montré qu'il existe un rapport entre la solubilité et les propriétés métalliques des sels. Les propriétés métalliques (p. ex. la haute conductivité électrique) du PbS sont causées par des électrons mobiles dans les cristaux de PbS. Ces électrons proviennent des atomes du Pb qui, en plus des deux électrons enlevés par la transformation en cation bivalent, ont perdu encore un ou plusieurs électrons de l'enveloppe électronique extérieure. La charge d'un cation de Pb dans le PbS solide est donc supérieure à deux charges positives. (D'après le système périodique on pourrait admettre + 4). La force, avec laquelle les cations du Pb attirent les anions S'' dans les cristaux de PbS, est donc beaucoup plus grande que la force d'attraction des cations et anions dans les cristaux de SrS et BaS.

Le PbS qui a donc un réseau renforcé par la perte d'électrons du cation, est par conséquent beaucoup moins soluble que les sulfures alcalino-terreux formés par des « réseaux non renforcés ».

La réaction :

$$Ni^{\cdot\cdot} + H^2S = NiS + 2H^{\cdot}$$

est irréversible pour certaines acidités : en solution faiblement chlorhydrique le $Ni^{\cdot\cdot}$ n'est pas précipité par H^2S ; mais l'acide chlorhydrique dilué ne dissout pas le NiS avec formation de $Ni^{\cdot\cdot}Cl'^2$ et H^2S.

Nous expliquons cette irréversibilité de la manière suivante :

Le NiS solide a des propriétés métalliques ; il contient donc des électrons mobiles provenant des atomes de Ni qui ont par conséquent une charge électrique supérieure à + 2. Le NiS solide forme un réseau renforcé analogue à celui du PbS, et pour cette raison il est pen soluble.

Dans une solution d'un sel de Ni, qui est traitée avec H^2S, il se forme de très petits cristaux de NiS, dans lesquels les électrons du $Ni^{\cdot\cdot}$ ne sont pas mobiles (ou très peu mobiles). Ces petits cristaux possèdent donc un réseau non renforcé (comparable avec celui du SrS) ; la solubilité de ces cristaux est donc plus grande que celle des grands cristaux de NiS qui sont formés par un réseau renforcé.

La théorie a été vérifiée par l'essai suivant :

Une solution de $NiSO^4$ légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique a été saturée avec H^2S. Aucun précipité ne s'est formé. Cette solution a été traitée avec du NiS solide et agitée pendant plusieurs heures. Le $Ni^{\cdot\cdot}$ est presque complètement précipité sous forme de NiS, parce que les molécules dissoutes de NiS qui entrent en contact avec les cristaux déjà formés sont retenues par ces cristaux avec une énergie qui correspond à celle du réseau renforcé.

M. J. Lichtenberger et Mlle A. Balthazard exposent un *procédé*

de décoloration des huiles lourdes jaunes d'acétone (Point d'ébullition = 120-250° ; densité = 0,88-0,92) faisant l'objet du B. F. 212.770 du 14.12.1925 (Établissements Lambiotte, frères).

Par cohobage sur un faible pourcentage de chlorures métalliques anhydres ($MgCl^2$, $CaCl^2$, $ZnCl^2$, etc.), les constituants colorés de ces huiles, sans doute des cétones cycliques non saturées, sont susceptibles de donner des produits de condensation résineux, indistillables. Une distillation faisant suite au cohobage, permet donc de séparer la majeure partie des huiles à l'état incolore, et non susceptible de se recolorer avec le temps. Les huiles lourdes jaunes de méthylène peuvent être soumises au même traitement, mais la décoloration obtenue est moins complète.

Ce procédé présente quelque analogie avec celui proposé, vers la même époque, par M. Mailhe (*C. R.*, t. **181**, p. 668, 1925), pour le blanchiment des huiles de cracking et de catalyse des pétroles, par le chlorure stanneux. Il ne paraît pas, toutefois, y avoir similitude d'effet chimique : le chlorure stanneux décolore les huiles de pétroles du fait de ses propriétés réductrices ; son action décolorante sur les huiles d'acétone est, par contre, très peu marquée, et les chlorures métalliques précités, non réducteurs, mais simples agents de condensation, conduisent seuls à une décoloration parfaite.

La constitution du diazo de l'acide 1.2-amidonaphtosulfonique.

L'exposé de cette communication fait l'objet d'une note qui est transmise à la rédaction du *Bulletin*.

M. BATTEGAY et J. SCHMIDT prennent en outre date pour les résultats d'une étude sur la *nitration du diazo de l'acide 1.2-amidonaphtolsulfonique.*

Cette étude démontre qu'en réalisant la nitration d'après M. Hagenbach (1), on obtient deux dérivés nitrés isomères. Le groupe NO^2 se place une fois en position 5 et l'autre fois en position 8 par rapport au radical diazoïque situé en 1.

L'isomère nitré en 8 est formé en quantité prédominante. La démonstration a donné lieu à la préparation des acides amidonaphtolsulfoniques qui résultent de l'élimination du radical diazoïque et de la réduction du groupe NO^2. Ces acides conduisent par désulfonation aux amidonaphtols correspondants qui ont été identifiés à l'état pur et à l'état acétylé.

Les mêmes acides amidonaphtolsulfoniques ont été transformés d'autre part en dérivés trichlorés identifiés.

Méthodes d'analyse quantitative physicochimique.

M. Eug. DELAUNEY expose ce qui suit :

Les méthodes titrimétriques peuvent être considérées comme les premières méthodes d'analyse quantitative physico-chimique. Les indicateurs colorés ne s'appliquant qu'à un nombre restreint de cas

(1) Fdl VIII, brevet allemand 164655.

on s'est adressé à des propriétés physiques facilement mesurables. La fin de la réaction est décelée par un changement dans le sens de la variation de la grandeur caractérisant cette propriété. Les mesures de conductibilité et de forces électromotrices (Dutoit) sont aujourd'hui classiques.

Les succès remportés par la spectrochimie dans le domaine qualitatif a attiré l'attention du monde savant. De nombreuses tentatives couronnées parfois de succès ont été faites en vue d'utiliser les spectres d'émission et d'absorption pour des déterminations quantitatives. Les mesures de radioactivité et de susceptibilités magnétiques sont devenues classiques en raison du rôle qu'elles ont joué dans l'étude des éléments radioactifs (P. et Mme Curie) et des terres rares (G. Urbain).

Ces méthodes, loin de s'exclure, permettent de procéder à des recoupements et d'élucider les cas d'interprétation douteuse. Toutefois la généralité d'une méthode sera d'autant plus grande qu'elle reposera sur une propriété atomique et facilement mesurable.

Les rayons X sont dans ce cas. Plusieurs méthodes ont été décrites. Deux d'entre elles ont été utilisées assez couramment. La première est basée sur les propriétés d'émission des substances bombardées par un faisceau de rayons cathodiques (Coster) ; la deuxième utilise les propriétés d'absorption sélective des substances pour une radiation monochromatique (Delauney).

Les résultats obtenus à l'aide de cette dernière méthode sur des fractionnements de terres erbifères et dysprosifères ont été récoupés à l'aide de la méthode des susceptibilités magnétiques (G. Urbain) et d'une deuxième utilisant la largeur des bandes d'absorption dans le visible des éléments des terres rares (Delauney).

Action du peroxyde d'azote sur les acylamines.

MM. Battegay et W. Kern prennent date pour les résultats de leur étude sur l'action du peroxyde d'azote, d'une part sur les *p*-toluène-sulfonylanilides et -toluidides et d'autre part sur l'acétanilide. Ils ont opéré en milieu benzénique et acétique et notamment en veillant à l'absence de toute trace d'humidité.

Ils rappellent les résultats de H. Wieland (1) qui avait étudié l'action du peroxyde d'azote sur l'acétanilide en milieu d'éther et la formation d'un nitrate de diazonium.

En excluant, en milieu benzénique, toute trace d'humidité, l'acétanilide se comporte différemment. La formation du nitrate de diazonium devient impossible, il y a résinification avec oxydation, On isole, entre autres, du *p*-nitrophénol. Les dérivés toluènesulfonylés ne manifestent guère de tendance à la formation de sels de diazonium, mais se nitrent par contre assez facilement. Les résultats obtenus feront l'objet d'une étude d'ensemble qui paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

(1) *D. ch. G.*, t. 54, p. 1781 ; 1921).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 17. — Sur la préparation de l'hydrogène pur pour les électrodes à hydrogène; par Einar BIILMANN et A. LANGSETH JENSEN.

(6.12.1926.)

Pour des recherches sur l'éléctrode à hydrogène, il nous fallait préparer de l'hydrogène pur, en partant d'hydrogène dégagé par électrolyse d'une solution d'hydroxyde de sodium-4-normale.

Pour l'électrolyse,. nous avons d'abord employé une cathode de platine; mais comme le platine subit une érosion considérable pendant l'électrolyse, nous avons employé, dans les essais décrits ci-dessous, une cathode d'or. L'électrolyscur est montré dans la figure 1,A. Il consiste en deux cylindres en verre, l'extérieur desquels est de 60 cm. de hauteur et 8 cm. de diamètre.

L'hydrogène sortant de l'électrolyseur n'est pas pur. Il contient une petite quantité d'oxygène. Pour le dosage de l'oxygène, nous avons fait passer l'hydrogène par deux tubes avec du chlorure de calcium séché (la figure ne montre qu'un de ces tubes) puis par un petit four électrique, qui contenait un rouleau de platine fait d'une toile de platine $4 \times 2^{cm},5$. La température du four électrique était de 400° C. A cette température l'oxygène est transformé quantitativement en eau. Nous avons trouvé que l'hydrogène dégagé dans l'électrolyseur contenait 0,129 0/0 d'oxygène par volume.

Des quantités d'oxygène tellement faibles ne seraient pas enlevées à l'aide de solutions alcalines de pyrogallate. Voilà pourquoi, nous avons purifié l'hydrogène au moyen du four électrique que nous venons de décrire.

L'efficacité du four fut constatée à l'aide des essais suivants.

1° De l'hydrogène dégagé dans l'électrolyseur et séché avec du chlorure de calcium fut privé d'oxygène par passage sur cuivre dans le four électrique B. Puis il fut séché de nouveau avec de l'acide sulfurique (voir figure 1) et passa par le four à toile de platine C.

Finalement, il traversa encore un tube rempli d'acide sulfurique. L'hydrogène fut dégagé par un courant de 0,72 amp. pendant 19,5 heures. Le poids du dernier tube à acide sulfurique n'a augmenté que de $0^{mgr},5$.

2° Puis nous avons répété l'essai en additionnant, à l'hydrogène sortant du four B, une certaine quantité d'oxygène pur, qui se trouvait dans la burette D. Le vase F contient du mercure que l'on fait couler très lentement par un capillaire *a-b* en E, de manière que l'oxygène en D passe, peu à peu, par le barrage de mercure en G. L'oxygène ajouté fut transformé en eau dans le four C. En ajoutant pendant 18 heures, $88^{cc},9$ d'oxygène (0°, 760 mm.) à de l'hy-

drogène dégagé par un courant de 0,8 amp., nous avons observé la formation de 0gr,1434 H^2O, tandis que la quantité calculée était de 0gr,1430.

La pureté de l'hydrogène ainsi traîté fut constatée par la constance et la reproductibilité d'électrodes à hydrogène faites avec l'hydrogène en question. Dans le mémoire suivant, on trouvera des mesures de telles électrodes par rapport à des électrodes à quinhydrone, et l'on observera que ce n'est que de centièmes de millivolts que varient les voltages de telles piles.

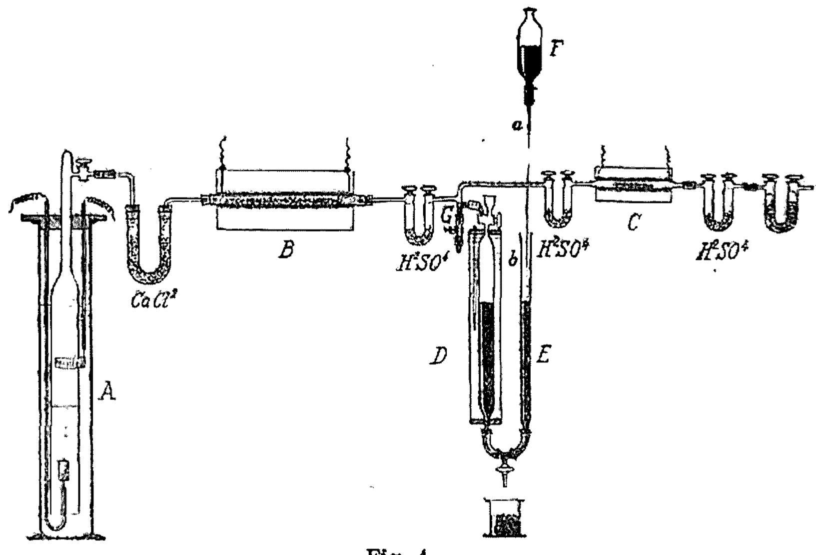


Fig. 1.

On dirait que cela s'entend de soi. Mais voici une observation que nous avons faite, et qui nous a assez embarrassés au commencement de nos recherches : En employant de l'amiante platiné au lieu de toile de platine dans le four électrique pour la purification de l'hydrogène, nous avons obtenu une préparation d'hydrogène qui a manifesté des qualités tout à fait différentes de celles de l'hydrogène pur, et dans l'électrode à hydrogène, et à l'égard de ses propriétés chimiques.

L'amiante platiné fut préparé de la manière suivante. L'amiante fut purifié par traitement avec de l'acide nitrique bouillant et lavé avec de l'eau chaude. Puis il fut mélangé avec une solution diluée (0,3 0/0) de chlorure de platine. Après l'addition d'un excès d'hydroxyde de sodium, le platine fut précipité par addition de formaldéhyde. L'amiante platiné fut lavé avec de l'eau et puis séché.

En mesurant à 18° des voltages de piles + Pt | Quinhydrone, HCl 0,1n, H^2 | Pt — dont l'hydrogène avait passé par le four électrique C chargé non pas avec la toile de platine, mais avec de l'amiante platiné, nous avons obtenu les voltages indiqués dans le tableau I.

L'électrode à hydrogène, dans tous les essais, était montée avec deux électrodes de platine platiné. L'écart entre les deux électrodes n'était que de 0.00000-0,00002 volt. Le tableau contient 3 séries de mesures A-C ; chacune des séries représente une nouvelle platinisation des électrodes, de manière que les potentiels ne dépendent pas de la platinisation.

TABLEAU I.

Pt | Quinhydrone, HCl 0,1 *n*, H^2 | Pt

	Date	Heure	π (volt)		Date	Heure	π (volt)
		h. m.				h. m.	
Série A.	19/5.....	10 35	0,70538	Série B.	4/6.....	2 30	0,70488
	»	11 10	0,70564		»	4 30	0,70487
	»	11 49	0,70567		6/6.....	2 30	0,70493
	»	12 20	0,70578		»	3 00	0,70497
Série B.	29/5.....	10 50	0,70493	Série C.	8/6.....	2 00	0,70497
	»	11 30	0,70493		9/6.....	3 30	0,70485
	»	1 30	0,70485		10/6.....	11 30	0,70488
	4/6.....	10 45	0,70488		»	5 30	0,70496
	»	12 30	0,70491		21/9.....	1 30	0,70494
					»	2 00	0,70497

Dans le mémoire suivant, on verra que le potentiel de la pile doit être 0,7044 volt. On obtient donc des potentiels trop négatifs de l'électrode à hydrogène, ce qui correspond à une pression d'hydrogène plus élevée que la pression actuelle. Par conséquent, il semble nécessaire de supposer la présence d'un composant plus actif que l'hydrogène pur dans l'hydrogène employé. Nous avons constaté l'influence sur le potentiel avec de l'hydrogène traité en deux différents fours à amiante platiné. On observera que l'activité de l'amiante platiné est conservée pendant assez longtemps. De l'autre côté, l'influence diminuera après un certain temps, et l'on arrivera à des potentiels qui, bien qu'ils ne soient pas aussi stables que ceux obtenus avec de l'hydrogène pur, ne s'en écartent pas essentiellement. Par exemple, à l'aide d'un four avec lequel nous avons d'abord des potentiels montant jusqu'à 0,7050 volt ou davantage, nous avons plus tard obtenu des potentiels entre 0,7042 et 0,7046 volt, après avoir chauffé l'amiante platiné dans un courant d'hydrogène pendant un grand nombre de jours.

Le potentiel des électrodes à hydrogène semble bien stable, si l'on n'étend pas les mesures plus longtemps que d'habitude pour de telles mesures. La purification de l'hydrogène avec de l'amiante platiné, que l'on emploie souvent, peut donc causer des erreurs difficiles à observer.

Nous avons remarqué qu'une réduction a lieu dans le four à amiante platiné. Par exemple, nous avons trouvé qu'il se forme,

dans le four à amiante, de l'eau correspondant à 0,486 0/0 d'oxygène par volume de l'hydrogène traversant le fourneau, tandis que nous avons déterminé que l'hydrogène dégagé dans l'électrolyseur ne contient que 0,129 0/0 (voir le mémoire suivant). En dehors de cela, de l'hydrogène dégagé par 16.4 amp.-heures et exempt d'oxygène au moyen du four à toile de platine, donne naissance à 0gr,0363 d'eau en passant par le four à amiante platiné.

En supposant qu'il s'agit d'une formation d'hydrure de silicium, nous avons fait quelques expériences pour constater la présence de ce gaz.

Pour ces essais, nous avons employé un tube de verre pyrex de la forme montrée figure 2.

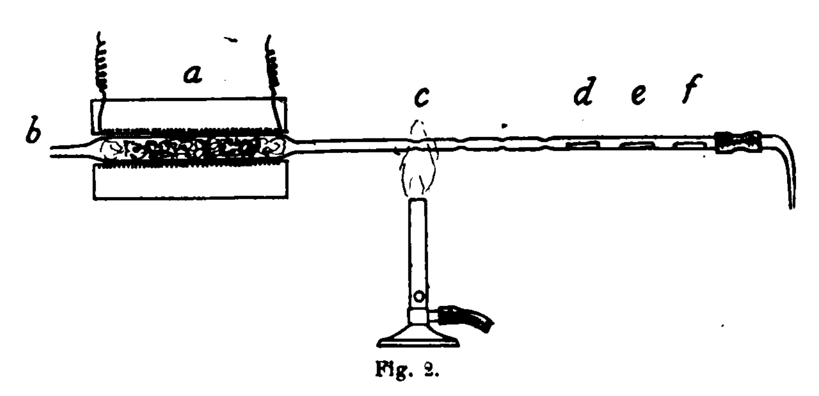


Fig. 2.

La partie *a* contient de l'amiante platiné, et fut chauffée à 400°. Un courant d'hydrogène fut introduit en *b*.

1. En chauffant le tube en *c*, il s'est formé une couche noire à l'endroit chauffé.

2. En *d* et *e* furent introduits des petits rouleaux de papier à filtrer, humectés avec une solution de nitrate d'argent ou une solution d'acétate de plomb. Tous les deux noircirent au cours d'une demi-heure.

3. Puis nous avons répété l'essai 2 avec la différence que cette fois, nous avons chauflé au rouge en *c*. Alors pendant deux heures, nous n'avons pas observé de noircissement des rouleaux humectés.

4. On indique qu'une solution de sulfate de cuivre est aussi réduite sous l'influence d'hydrure de silicium. De l'hydrogène traité dans le four à amiante platiné n'a manifesté aucune influence sur le sulfate de cuivre qui était placé en *f* (voir *fig.* 2).

5. En faisant les expériences 1-4° avec un mélange synthétique d'hydrogène pur et d'hydrure de silicium, nous avons trouvé que ce mélange donne les réactions 1-3°, mais non pas la réaction 4°. Un tel mélange se comporte donc tout à fait comme l'hydrogène traité dans le four à amiante.

Eusuite, nous avons constaté qu'un mélange synthéthique d'hydrogène pur et d'hydrure de silicium présente, dans l'électrode à hydrogène, une influence semblable à celle que présente l'hydrogène

traité dans le four à amiante platiné. Pour ces essais, nous avons employé le même dispositif que pour l'addition d'oxygène à l'hydrogène (voir ci-dessus); seulement cette fois la burette D était remplie d'un mélange d'hydrogène et d'hydrure de silicium.

Pour la pile + Pt | Quinhydrone, HCl 0,10*n*, H^2 | Pt — nous avons trouvé les voltages suivants :

Sans addition d'hydrure de silicium......	0,7044	volt
Avec — —	0,7046	—
Sans — —	0,7044	—

Pour les trois déterminations, il s'agit identiquement des mêmes électrodes; seulement, nous avons appliqué à l'électrode à hydrogène, d'abord de l'hydrogène pur, puis le mélange d'hydrogène et d'hydrure de silicium, et enfin de l'hydrogène pur pour constater que la différence de 0,0002 volt entre la première et la seconde détermination du voltage est exclusivement due à l'addition d'hydrure de silicium.

Bien entendu, en observant que de l'hydrogène traité dans le four à amiante platiné présente une activité plus élevée que de l'hydrogène pur de la même pression, notre attention fut attirée par les indications sur « l'hydrogène actif ». Anderson (1), et Mitchell et Marshall (2) indiquent qu'ils ont observé une activation d'hydrogène par contact avec de l'amiante platiné. De l'autre côté, Copaux, Perpérot et Hocart (3) n'ont pas réussi à constater une telle activation. Il nous semble possible que la formation d'hydrure de silicium, que nous pensons avoir constatée par nos essais, aurait bien pu causer des erreurs dans les conclusions que tirent Anderson, Mitchell et Marshall de leurs essais. Quant à la formation d'hydrure de silicium, il semble qu'elle se réalise aux endroits de contact *intime* entre le noir de platine et les silicates de l'amiante. La formation de l'hydrure de silicium diminuera au fur et à mesure que l'on enlève le silicium des endroits de contact intime par la transformation en l'hydrure volatil. Voilà pourquoi, au moyen du chauffage continu dans le courant d'hydrogène, on épuise la source de l'hydrure de silicium, et l'on arrive à une préparation d'hydrogène qui ne présente pas, dans l'électrode à hydrogène, les potentiels qu'on obtient avec le mélange d'hydrogène et d'hydrure de silicium, mais des potentiels qui correspondent à l'hydrogène pur.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 18. — Sur le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène; par Einar BIILMANN et A. LANGSETH JENSEN.

(6.12.1926.)

Les différentes applications de l'électrode à quinhydrone, ainsi que des recherches d'autres auteurs sur son potentiel, nous ont

(1) *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1153.
(2) *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2448.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 141.

conduits à déterminer le potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode à hydrogène avec une exactitude plus grande que celle que l'on a cherchée à atteindre dans des recherches précédentes.

La détermination du potentiel d'une pile du type + Pt | Quinhydrone, Electrolyte, H^2 | Pt — doit être influencée en diverses manières. Nous allons examiner ces influences, une à une, et considérer l'exactitude qu'elles permettent d'atteindre.

I. — Exactitude des mesures.

a) *La température.*

Toutes les mesures furent effectuées en thermostat à eau. La constance de la température du thermostat fut contrôlée à l'aide d'un thermomètre Beckmann et fut trouvée constante à $\pm 0{,}01°$C, ce qui correspond à $\mp$ 0,007 millivolt dans la valeur du potentiel de la pile examinée. Le thermomètre Beckmann était comparé avec un thermomètre normal, et nous estimons que les indications absolues des températures sont exactes à $\pm 0{,}02°$C, ce qui correspond à $\mp$ 0,014 millivolts dans le potentiel.

L'établissement de l'équilibre de température entre le thermostat et le vase électrode fut examiné à l'aide de deux thermomètres Beckmann, situés, l'un dans le thermostat et l'autre dans le vase électrode, qui lui aussi contenait de l'eau. La température de l'air était 16°,5, celle du thermostat 18°, et celle de l'eau dans le vase électrode était 20°C au commencement des mesures. Le thermomètre Beckmann dans le thermostat indiqua des températures entre les limites 2,586 et 2.563, et celui du vase électrode a montré les valeurs suivantes :

Minutes.............	0	5	10	20	25	30	35
Indication Beckmann.	5.0	2.96	2.652	2.618	2.606	2.597	2.602

On observe que la température du vase électrode ne devient constante qu'après 25 minutes. En continuant les mesures, nous avons trouvé que les époques des variations de la température du thermostat et du vase électrode sont déplacées l'une par rapport à l'autre, et que la température du vase électrode varie moins que celle du thermostat. Ajoutons que l'écart entre les indications des deux thermomètres n'est pas dû à une différence des températures, mais à la différence entre les valeurs des divisions des deux thermomètres Beckmann.

b) *La pression.*

La pression atmosphérique n'influence pas le potentiel de l'électrode à quinhydrone. Mais, quant au potentiel de l'électrode à hydrogène, il faut ajouter au potentiel mesuré une correction :

$$\Delta\pi = 0.0000992 \cdot T \cdot \log \frac{760}{B - P_{H^2O}}$$

où T représente la température absolue, B la pression atmosphérique en mm. Hg et P_{H_2O} la pression des vapeurs d'eau à la température T.

Toutes les mesures sont, par cette correction, référées à 18°C et 760 mm. Hg. Le baromètre dont nous nous sommes servis, était corrigé par correspondance avec l'Institut météorologique de Copenhague et encore corrigé pour l'altitude du laboratoire sur la mer.

c) *Le potentiomètre et le galvanomètre.*

Pour les mesures, nous nous sommes servis d'un potentiomètre de Wolff à Berlin, indiquant des centièmes de millivolt et ayant une résistance totale de 15000 ohm. Nous-mêmes, nous avons examiné le potentiomètre et constaté que l'erreur maxima était de 0,01 miliivolt.

Quant au galvanomètre nous avons employé un galvanomètre à miroir, et les observations étaient faites avec une lunette.

d) *La pile normale.*

Pour pile normale nous nous sommes servi d'une pile Weston, dont nous nous servons dans le laboratoire depuis plusieurs années, et qui s'est montrée très constante. La pile fut examinée avant, pendant et après les recherches par comparaison avec un agrégat de piles normales à l'Ecole Polytechnique de Copenhague et fut prouvée constante entre les limites de 0,02 millivolts.

e) *La purification de l'hydrogène.*

L'hydrogène employé dans l'électrode à hydrogène fut préparé par électrolyse d'une solution $4n$ de lessive de soude et purifié d'oxygène à l'aide du four électrique à toile de platine décrit dans le mémoire précédent.

II. — La reproductibilité de l'électrode a quinhydrone.

Généralement on suppose qu'une électrode à hydrogène qui, dans un certain électrolyte (par ex. HCl 0,1n), présente un potentiel constant aura aussi un potentiel défini par la température et la pression. Cependant, une électrode à hydrogène atteint seulement son potentiel définitif après que l'hydrogène a été introduit dans l'électrode pendant quelque temps. Et, même en employant deux électrodes de platine dans un même vase électrode, un accord entre les potentiels de ces deux électrodes ne prouve point que ce potentiel soit le potentiel définitif.

Contrairement à l'électrode à hydrogène, celle à quinhydrone atteint instantanément, ou, au bout de très peu de temps, le potentiel le plus exact.

Les mesures suivantes sont faites pour déterminer l'exactitude

avec laquelle l'électrode atteint un potentiel, défini exclusivement par la composition et la température de l'électrolyte.

a) *Potentiels entre des électrodes de platine dans un même électrolyte et dans un même vase électrode.*

Pour toutes les mesures faites au cours de cette recherche, nous avons employé des électrodes à quinhydrone munies de 3 électrodes de platine, et nous avons toujours comparé les potentiels des trois électrodes, deux à deux; 118 de telles comparaisons ont donné :

En 85 cas, l'écart était......	= 0.00	millivolt
En 32 — —	≦ 0.02	—
En 1 — —	> 0.02	—

b) *Potentiels entre les électrodes dans un même électrolyte mais dans des vases divers.*

L'accord que nous venons de décrire est meilleur que celui que l'on obtient en comparant des électrodes montées dans des vases divers. Pour examiner ce fait, nous avons mis 6 électrodes de platine poli (I-VI) dans une solution de quinhydrone en HCl 0,1 *n*, et nous avons mesuré les potentiels des électrodes II-VI par rapport à l'électrode I. On a trouvé les potentiels suivants :

I-II	I-III	I-IV	I-V	I-VI
0.02	0.00	0.01	0.01	0.00 millivolt

Puis nous avons placé les électrodes I-III dans un vase électrode, et les électrodes IV-VI dans un autre. Alors nous avons trouvé :

I-II	I-III	IV-V	IV-VI
0.01	0.00	0.00	— 0.01 millivolt

Les chiffres s'accordent assez bien avec les valeurs indiquées ci-dessus.

Mais en formant une pile en intercalant, entre les deux vases électrodes, un vase contenant le même électrolyte, et en mesurant alors le potentiel de l'électrode I par rapport à l'électrode IV, nous avons trouvé :

	I-IV	
2 heures	0.04	millivolt
2 h. 30....................	0.03	—
3 h. 30....................	0.03	—

La pile était plongée dans le thermostat à eau à 18°, de manière que les températures des deux électrodes devaient être supposées identiques. Malgré cela l'écart entre les deux électrodes présente une valeur plus élevée que dans l'essai où les électrodes I et IV se trouvaient dans un même vase. Nous sommes d'avis que l'on doit l'écart à la circonstance que, dans le dernier cas, le vase n'était

pas entièrement plongé dans l'eau du thermostat, les siphons des vases électrodes se trouvant partiellement au-dessus de la surface de l'eau du thermostat, ce qui causait des différences de températures dans l'électrolyte, et par conséquent, des diffusions dans le liquide.

c) *Comparaison des différentes préparations de quinhydrone.*

Pendant les six dernières années nous avons fait des comparaisons répétées de préparations de quinhydrone obtenues dans ce laboratoire aussi bien que dans d'autres laboratoires, sans trouver de différences, au regard des potentiels, qui puissent causer des erreurs sensibles dans les applications diverses de l'électrode à quinhydrone.

Biilmann et Lund ont indiqué un mode opératoire pour la préparation de la quinhydrone (1). Nous avons examiné combien des variations assez sensibles du dit procédé, en ce qui concerne la température et la proportion entre la quantité de l'eau et des autres substances employées, influencent le potentiel de l'électrode. Les résultats se trouvent dans le tablean I.

TABLEAU I.

Préparation de quinhydrone.

Dates	Prép.	100 gr. alun de fer et d'ammonium dans cc. H^2O	Temp.	25 gr. hydroquinone dans cc. H^2O	Temp.	Rendement
31/3-25	I	150	30°	150	50°	20g
31/3-25	II	150	25	250	25	19,5
31/3-25	III	150	10	350	20	16
7/6-24	IV	300	65	100	65	18
10/6-24	V	300	65	300	65	17,5

Comparaisons des potentiels dans HCl 0.1 *n* à 18°.

Prép.	1 heure	1 h. 30	2 heures
I-II..........	— 0v00002	— 0v00002	— 0v00002
I-III..........	— 0.00001	— 0.00002	— 0.00001
I-IV..........	0.00001	0.00000	0.00000
I-V..........	0.00004	0.00003	0.00003

La comparaison des potentiels des préparations a été faite en octobre 1925. On observe que ni le mode opératoire employé pour la préparation de la quinhydrone ni l'âge de la préparation n'influencent essentiellement les potentiels qu'ils produisent. L'écart le plus élevé (0,06 millivolt) est entre les électrodes II et V.

(1) *Ann. chim.*, 1921 (9), t. 16, p. 339.

Il faut ajouter que toutes les préparations ont été séchées à l'air entre deux feuilles de papier à filtrer, à température ordinaire, pendant un ou deux jours, ce qui est la seule manière que nous puissions recommander. Si l'on sèche à une température plus élevée, par exemple dans l'étuve à 90°-100°, on obtiendra des préparations qui donnent des potentiels moins positifs que les préparations pures, ce qui est dû à une dissociation de la quinhydrone et une vaporisation d'une partie de la quinone. Les préparations séchées à l'air sont gardées dans des flacons bruns bouchés à l'émeri.

d) *L'influence de la concentration en quinhydrone.*

Les recherches faites pendant des années dans mon laboratoire ont été effectuées, soit avec des solutions saturées de quinhydrone, ce qui correspond à environ 0,016 moléculaires, soit avec des solutions non saturées étant d'environ 0,005 moléculaires. Mais des concentrations beaucoup plus faibles suffisent à donner des potentiels assez stables. Or, même si l'on plonge une électrode de platine poli dans une solution de quinhydrone dans l'acide chlorhydrique, qu'on lave l'électrode soigneusement avec de l'eau, puis qu'on la mette dans une solution pure d'acide chlorhydrique, l'électrode présentera un potentiel bien stable. Mais on ne peut pas compter que les potentiels obtenus dans des solutions très diluées puissent être reproduits ou qu'ils soient d'accord avec les potentiels que présentent des solutions plus concentrées.

Les chiffres du tableau I montrent la stabilité des préparations traitées ainsi. Mais, comme le potentiel est proportionnel au logarithme de la fraction $[C^6H^4O^2]/[C^6H^4O^2H^2]$, la comparaison directe des potentiels des préparations ne révèlera pas un écart d'un dixième pour cent de la valeur 1, qui correspond à la quinhydrone pure. Voilà pourquoi nous avons fait les essais suivants :

0gr,5 de quinhydrone (préparation I) furent lavés avec 50 cc. HCl 0,1 *n*. La solution fut versée dans un vase électrode (A). Le résidu fut lavé d'abord successivement, avec 20 et 30 cc. d'acide chlorhydrique, puis avec 50 cc. d'acide. Le dernier extrait fut versé dans le vase électrode B. Enfin, une électrode C fut montée avec un excès de la préparation I. Chacune des trois électrodes était munie de trois électrodes de platine. En mesurant les potentiels à 18°C on a trouvé :

Electrode A.....	I-II	0.00002	I-III	0.00003
— B.....	—	0.00000	—	0.00002
— C.....	—	0.00000	—	0.00000

Puis les potentiels des deux extraits (A et B) furent mesurés par rapport à l'électrode saturée (C) :

Electrodes	11 heures	12 h. 30
A^{III}-C^{I}..............	— 0.00013	— 0.00013
B^{I}-C^{I}..............	+ 0.00003	+ 0.00001

On verra que l'extrait A produit un potentiel qui est négatif par rapport au potentiel de l'extrait B et celui de la préparation elle-même. Cela annouee une perte faible de quinone par vaporisation de manière qu'il se trouve à la surface des cristaux de quinhydrone une petite quantité d'hydroquinone. La première extraction rince la surface des cristaux et l'extrait A contient donc non seulement de la quinhydrone, mais aussi un faible excès d'hydroquinone. Voilà pourquoi l'électrode A est négative par rapport à l'électrode saturée. L'éleetrode B contient un extrait de la préparation purifiée par la première extraction. A cause de cela, elle est positive par rapport à l'électrode saturée. Le potentiel 0,00013 montre que dans l'extrait A la proportion quinone/hydroquinone est environ 1,01. Le bon accord entre B et C prouvent que l'on obtient des potentiels assez

TABLEAU II.

Pt | Quinhydrone a-molaire HCl 0.1 n Quinhydrone 0.016 molaire | Pt 18°

a	Temps	Electrodes de platine poli (millivolts) I	II	III	Ecart max.
A 0.000096.....	10min	7.5	8.3	6.7	2.6
	15	4.3	5.7	6.2	1.9
B 0.000160.....	10	2.4	2.4	2.7	0.3
	15	2.4	2.6	2.6	0.2
C 0.000224.....	10	1.6	1.8	1.7	0.2
	15	2.1	2.3	2.2	0.2
D 0.000320.....	10	4.6	4.6	4.6	0.0
	15	5.8	5.7	5.7	0.1
E 0.00160......	5	0.6	0.6	0.7	0.1
	15	0.8	0.9	0.9	0.1
F 0.00320......	5	0.2	0.1	0.2	0.1
	30	0.1	0.1	0.1	0.0
		Electrodes de platine doré			
D² 0.00032......	5	—94.0	—83.5	— 1.0	93.0
	120	— 4.0	— 3.9	— 0.9	3.1
E² 0.00160......	5	— 1.9	— 2.0	— 1.2	0.8
	15	— 1.2	— 1.5	— 0.7	0.8

exacts en employant des préparations qui ne sont pas tout à fait pures. Et il semble que la meilleure purification d'une préparation de quinhydrone soit de la laver avec l'électrolyte à examiner, immédiatement avant que l'on fasse les électrodes. (Cf. la purification de l'alloxanthine pour la détermination de son potentiel d'hydrogénation (1).

Nous avons mesuré une série d'électrodes à quinhydrone, dont chacune contenait 3 électrodes de platine poli ou 3 électrodes de platine doré, et dont les concentrations en quinhydrone *(a)* ont varié entre $0^{mol},000096$ et $0^{mol},00160$. Pour la mesure nous les avons comparées avec une électrode à quinhydrone saturée ($0^{mol},016$). L'électrolyte était HCl 0,1 *n*, la température 18°. Les résultats se trouvent dans le tableau II.

Les valeurs du tableau montrent qu'une solution $0^{mol},00016$ de quinhydrone suffit à donner des potentiels définis entre les limites de quelque dixièmes de millivolt, alors même que l'écart entre les potentiels de telles électrodes et le potentiel de l'électrode saturée est de plusieurs millivolts.

III. — Le potentiel de l'électrode a quinhydrone par rapport a l'électrode a hydrogène.

Les déterminations du potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène, que l'on trouve dans les mémoires de Biilmann (3) et de Biilmann et Lund (2), sont exécutées dans les conditions ordinaires des mesures électrométriques. Leur exactitude est donc de quelque dixièmes de millivolt.

Dans nos recherches actuelles, nous avons essayé d'obtenir une plus grande précision en évitant des sources diverses d'erreur provenant soit de l'électrode à quinhydrone, soit de l'électrode à hydrogène. Quant à l'électrode à quinhydrone, la précaution la plus importante que nous ayions trouvée nécessaire est la suivante. Nous avons observé, qu'en chauffant au rouge, à plusieurs reprises, les lames et les fils de platine des électrodes pour les nettoyer, il peut arriver qu'il se forme des fissures presque invisibles dans les tubes de verre à l'endroit où le fil de platine est soudé dans le verre. Par ces fissures peuvent, peu à peu, couler de petites quantités de mercure qui, en se mettant sur le platine, causeront de petites variations du potentiel. Sur les électrodes dorées on observe le phénomène nettement par le changement de couleur de l'or par l'algamation. Pour éviter cet inconvénient, nous avons employé des électrodes dont le fil de platine était si long que l'on pouvait établir le contact sans l'intermédiaire de mercure.

L'électrode à hydrogène contenait deux électrodes de platine

(1) Biilmann et Lund, *Ann. chim.* 1923, (9), t. 19, p. 137.
(2) *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 15, p. 111.
(3) *Ibid.*, 1921 t. 16, p. 321.

platiné. L'hydrogène fut préparé par électrolyse de lessive de soude 4 *n*, la cathode de l'électrolyseur était d'or (*cf.* le mémoire précédent). L'hydrogène fut purifié par passage sur platine à 400°. Puis il passa par un tube de verre flexible à l'électrode à hydrogène, sans aucun emploi de tubes de caoutchouc. Au vase électrode étaient soudés deux flacons laveurs contenant le même électrolyte que le vase électrode de façon que l'hydrogène, en barbotant dans ces laveurs, obtient la pression de vapeur d'eau de l'électrolyte examiné à la température d'essai, les flacons laveurs et le vase électrode étant tous les trois plongés dans un même thermostat à eau. Comme la température du thermostat était 18° C, celle de l'air étant presque la même, on pouvait laisser passer le courant d'hydrogène à travers le vase électrode pendant très longtemps, sans que la concentration de l'électrolyte changeât. Au contraire, si la température du thermostat est essentiellement plus élevée que celle de l'air, une condensation de vapeur d'eau aura lieu dans la partie supérieure du vase électrode.

a) *Mesures avec de l'hydrogène pur.*

Nous allons décrire les diverses séries de mesures.

Dans le tableau III on voit les valeurs que nous avons trouvées pour quinhydrone-hydrogène à 18° C en employant comme électrolyte HCl 0,1 *n*. La première et la deuxième colonne indiquent les dates et heures. La troisième colonne montre l'accord entre les deux électrodes à hydrogène A et B. La quatrième colonne indique la préparation de quinhydrone employée et, chaque fois que l'on introduit une nouvelle électrode, cela est indiqué de nouveau par le numéro de la préparation. Les préparations de III et IV sont identiques aux préparations portant les mêmes chiffres dans le tableau I. Les colonnes 5 et 6 montrent l'accord entre les trois électrodes à quinhydrone dans un même vase. Enfin la colonne 7 contient le potentiel des piles, corrigé pour l'influence de la pression sur le potentiel de l'électrode à hydrogène.

Pour examiner la vitesse avec laquelle l'électrode à hydrogène atteint son potentiel définitif, nous avons dans un des essais (4-3 10 h. 45) enlevé les électrodes de platine du vase électrode, nous les avons exposées pendant 5 minutes à l'air, puis nous les avons remises dans le vase électrode. Le 5 mars elles ont été enlevées de l'électrolyte pour les nettoyer et platiner de nouveau. Dans les essais faits jusqu'au 5/3 les électrodes étaient d'abord dorées et puis platinées de manière que le noir de platine était déposé sur la surface dorée. En partant du 6/3 le noir de platine était déposé directement sur le platine de l'électrode. On voit donc que les essais embrassent deux électrodes à hydrogène préparées de manières tout à fait différentes.

Pour la production du courant d'hydrogène nous avons employé, pendant les mesures 1 ampère, tandis que de l'après-midi jusqu'au matin suivant le courant électrique n'était que de $0^{amp},2$.

TABLEAU III.

Quinhydrone-hydrogène.
HCl 0.1 *n* 18° C.

1	2	3	4	5	6	7
Dates	Heures	Electr. à H^2. (volt) A-B	Prép. de quinh.	Electr. à quinh. (volt) I-II	I-III	π corrigé. Quinh. H^2 (volt) I-A
3/3	10h00m	0.00000	IV	0.00001	0.00000	0.70438
	11 30	»	»	»	»	0.70438
	12 30	»	»	»	»	0.70438
	12 40	»	II	0.00000	0.00000	0.70442
	1 30	»	»	»	»	0.70442
	2 00	»	»	»	»	0.70443
	3 00	0.00000	III	0.00000	0.00001	0.70437
	4 00	»	»	»	»	0.70438
	4 30	»	»	»	»	0.70436
4/3	10 30	0.00000	IV	0.00002	0.00001	0.70437
	10 45	Les lames de platine de l'électr. à hydrogène exposées à l'air pendant 5 minutes.				
	10 55	»	IV	»	»	0.70184
	11 00	»	»	»	»	0.70274
	11 15	»	»	»	»	0.70406
	11 30	»	»	»	»	0.70427
	12 30	»	»	»	»	0.70437
	1 00	»	»	»	»	0.70439
	1 30	»	»	»	»	0.70438
	3 00	0.00000	IV	0.00000	0.00001	0.70436
	4 00	»	»	»	»	0.70437
	4 30	»	»	»	»	0.70437
5/3	10 00	0.00000	IV	0.00000	0.00001	0.70438
	11 10	»	»	»	»	0.70439
	12 30	»	»	»	»	0.70438

Les lames de platine traitées avec HCl + HNO^3 et platinées.

6/3	10h30	L'introduction de H^2 commence.				
	12 45	0.00000	IV	0.00000	0.00000	»
	1 00	»	»	»	»	0.70434
	1 30	»	»	»	»	0.70434
	2 00	»	»	»	»	0.70435
	3 00	»	III	0.00001	0.00001	0.70437
	4 00	»	»	»	»	0.70436

TABLEAU III (*suite*).

1	2	3	4	5	6	7
Dates	Heures	Electr. à H^2. (volt)	Prép. de quinh.	Electr. à quinh. (volt)		π corrigé. Quinh. H^2 (volt)
		A-B		I-II	I-III	I-A
8/3 ...	11h00m	0.00000	VI	0.00002	0.00001	0.70437
	11 30	»	»	»	»	0.70439
	12 20	»	»	»	»	0.70439
	1.15	»	»	»	»	0.70439
13/4 ...	11 30	0.00000	V	0.00000	0.00001	0.70442
	12 15	»	»	»	»	0.70441
14/4 ...	10 15	0.00000	IV	»	»	0.70440
	11 30	»	»	»	»	0.70439
	12 30	»	»	»	»	0.70440
22/4 ...	9 30	0.00000	IV	0.00000	0.00001	0.70442
	9 45	»	»	»	»	0.70442

On voit que les potentiels définitifs obtenus avec les différentes préparations de quinhydrone étaient :

Préparation de quinhydrone		....	II	0.70443
—	—	....	III	0.70436
—	—	....	—	0.70436
—	—	....	IV	0.70438
—	—	....	—	0.70437
—	—	....	—	0.70438
—	—	....	—	0.70437
—	—	....	—	0.70438
—	—	....	—	0.70440
—	—	....	—	0.70442
—	—	....	VI	0.70441

Les mesures du 6/3 12^{45}-2^{00} sont omises de ce résumé, parce que pendant ce temps les électrodes à hydrogène n'ont pas encore atteint leurs potentiels définitifs. Selon les mesures, le potentiel de la pile Pt | quinhydrone, HCl 0,1 *n*, H^2 1 atm. | Pt à 18° C, sera 0,70439 ± 0^{volt},00004.

Il ressort des mesures du 4/3 10^{55}-12^{30} que deux électrodes à hydrogène se trouvant dans un même vase électrode peuvent être en accord complet depuis longtemps, sans avoir atteint leur potentiel définitif. Si l'on se borne à examiner leur constance pendant quelques minutes, il peut arriver que leurs potentiels semblent constants à 0,1 millivolt, même s'ils s'écartent encore de plusieurs dixièmes de millivolt de leur potentiel définitif. Il nous semble utile d'y faire attention, parce que, pour les indications sur les

mesures avec l'électrode à hydrogène, on manque assez souvent de renseignements qui prouvent que les potentiels définitifs sont obtenus.

Le tableau IV contient des mesures analogues à celles du tableau III mais avec l'électrolyte HCl 0,01 *n*, KCl 0,09 *n*.

TABLEAU IV.

Quinhydrone-hydrogène.
HCl 0.01 *n* et KCl 0.09 *n* 18° C.

Dates	Heures	Electr. à H^2 (volt)	Prép. de quinh.	Electr. à quinh. (volt)		π corrigé Quinh./H^2 (volt)
		A-B		I-II	I-III	I-A
9/3 ...	1h20m	0.00000	VI	0.00001	0.00000	0.70414
	2 15	»	»	»	»	0.70417
	3 00	»	»	»	»	0.70417
10/3 ...	10 00	0.00000	VI	0.00001	0.00000	0.70410
	11 00	»	»	»	»	0.70412
	12 30	»	»	»	»	0.70413
	1 00	»	»	»	»	0.70414
	2 10	0.00000	IV	0.00000	0.00001	0.70418
	3 00	»	»	»	»	0.70418
	4 10	»	»	»	»	0.70419
11/3 ...	10 30	0.00000	IV	0.00001	0.00001	0.70417
	11 00	»	»	»	»	0.70418
	11 15	»	»	»	»	0.70418
	1 30	»	»	»	»	0.70417
	2 20	»	»	»	»	0.70417
	4 30	»	»	»	»	0.70418

Selon les mesures, le potentiel de la pile Pt | quinhydrone $\frac{0,01\text{-}n\text{-HCl}}{0,09\text{-}n\text{-KCl}}$. H^2 (1 atm.) | Pt à 18° C sera 0,70416 ± 0,00006.

Enfin nous avons mesuré le potentiel en employant comme électrolyte HCl 0,01 *n* sans addition de chlorure de potassium. Les mesures se trouvent dans le tableau V.

Selon les mesures, le potentiel de la pile Pt | quinhydrone, 0,01-*n*-HCl, H^2 (1 atm.) | Pt à 18° C sera 0,70479 ± 0,00002 volt.

b) *L'influence sur le potentiel d'une addition d'oxygène à l'hydrogène.*

L'hydrogène dégagé dans l'électrolyseur contient une petite quantité d'oxygène. Nous avons dosé l'oxygène en séchant l'hydro-

TABLEAU V.

Quinhydrone-hydrogène.
HCl 0.01 *n* 18° C.

Dates	Heures	Electr. à H^2 (volt)	Prép. de quinh.	Electr. à quinh. (volt)		π corrigé. Quinh./H^2 (volt)
		A-B		I-II	I-III	I-A
13/3 ..	10h 15m	0.00000	IV	0.00002	0.00002	0.70478
	11 15	»	»	»	»	0.70480
	12 15	»	»	»	»	0.70478
	1 10	»	»	»	»	0.70478
	2 00	0.00000	VI	0.00002	0.00001	0.70481
	3 00	»	»	»	»	0.70180
	4 30	»	»	»	»	0.70478
15/3 ...	11 00	0.00000	VI	0.00000	0.00000	0.70477
	12 15	»	»	»	»	0.70477
	2 00	»	»	»	»	0.70478
	3 00	»	»	»	»	0.70478
	4 00	»	»	»	»	0.70477

gène avec du chlorure de calcium et en transformant l'oxygène en eau dans le four à toile de platine à 400° C à l'aide d'un courant de I ampère nous avons en 23 h. 5 dégagé 9815 cc. d'hydrogène qui contenait de l'oxygène correspondant à 0gr,0203 d'eau, c'est-à-dire 12cc,62 d'oxygène ou 0,129 0/0. Une quantité d'oxygène tellement infime ne peut être enlevée par le laveur à pyrogallol.

Dans nos essais sur l'influence d'une addition d'oxygène au potentiel de l'électrode à hydrogène nous avons employé de l'hydrogène dont l'oxygène était enlevé avec le four à toile de platine. A l'hydrogène purifié nous avons ajouté de l'oxygène en proportion déterminée. D'abord nous avons essayé d'ajouter un mélange d'oxygène et d'hydrogène préparé par électrolyse, mais ce mode opératoire ne s'est pas montré convenable parce qu'il est difficile de maintenir un courant électrique constant dans le petit électrolyseur pour la production de gaz tonnant. Puis nous avons essayé d'ajouter de l'oxygène pur, et, de la manière indiquée dans le mémoire précédent, nous avons réussi à effectuer une addition très régulière. Dans l'essai suivant. nous avons ajouté 3.17 0/0 O^2.

Les valeurs de π du tableau ne sont pas corrigées, mais elles sont comparables, parce que, pendant les mesures, la pression atmosphérique n'a varié qu'entre 765,8 et 765,9 mm. Hg.

Aux valeurs à 10 h. correspond la valeur corrigée π = 0,70436 qui est d'accord avec les valeurs indiquées dans le tableau III, pour la pile en question.

L'addition de l'oxygène à 10 h. 15 fait baisser le potentiel, mais

TABLEAU VI.

Quinhydrone-hydrogène.
HCl 0.1 *n* 18° C.

Heures	Electr. à H^2 (volt)	Electr. à quinh. (volt)		Quinhydrone, π non corrigé (volt)
	A-B	I-II	I-III	I-A
10h00m.........	0.00000	0.00000	0.00002	0.70420
10 15..........	L'addition de O^2 commencée			
10 30..........	»	»	»	0.70387
10 45..........	»	»	»	0.70344
11 00..........	»	»	»	0.70334
11 15..........	»	»	»	0.70333
11 30..........	»	»	»	0.70333
11 45..........	»	»	»	0.70334
12 00..........	»	»	»	0.70333
12 15..........	»	»	»	0.70333
1 00..........	»	»	»	0.70333
	L'addition de O^2 terminée			
1 15..........	»	»	»	0.70383
1 30..........	»	»	»	0.70410
1 45..........	»	»	»	0.70416
2 00..........	»	»	»	0.70418
2 15..........	»	»	»	0.70419
2 30..........	»	»	»	0.70419
3 00..........	»	»	»	0.70420
4 00..........	»	»	»	0.70420

après une 1/2 h. déjà, il atteint sa valeur définitive $\pi = 0,70333$-0,70334.

Pour la correction de cette valeur, il faut se rappeler que l'hydrogène, dans cet essai, contient 3,17 0/0 oxygène. La température étant 18° C, la pression de la vapeur d'eau monte à $15^{mm},4$ de la pression totale qui était de $765^{mm},8$ c'est-à-dire que la pression d'hydrogène + oxygène est de $750^{mm},4$. La pression de l'oxygène est donc $750,4 \times \frac{3,17}{100} = 23^{mm},8$. La pression partielle d'hydrogène pur est donc $750,4 - 23,8 = 726^{mm},6$. Au voltage de $0^{volt},70333$ produit dans la pile à cette pression d'hydrogène correspond, à une pression d'hydrogène pur de 760 mm., un voltage de 0,70389, tandis que le voltage observé (et corrigé) était de 0,70436, comme indiqué ci-dessus. La différence entre les derniers deux voltages est donc $0^{volt},00047$. On doit la différence à une dépolarisation dans l'électrode à hydrogène dû à l'influence de l'oxygène. On verra que le

changement du potentiel n'excède pas l'exactitude ordinaire des mesures électrométriques qui est de 0^volt^,0005. Ci-dessus, nous avons montré que l'hydrogène tel qu'il est dégagé dans l'électrolyseur ne contient que 0.129 0/0 d'oxygène, quantité tout à fait négligeable pour la plupart des recherches électrométriques.

Généralement, il est trop gênant d'opérer avec des appareils soudés; le plus souvent, il faut se contenter de combiner les diverses parties des appareils à l'aide de tubes de caoutchouc pour les rendre assez flexibles et pour arriver à nettoyer et remplir les vases électrodes. Aussi, avons-nous examiné l'influence de l'emploi d'nn tube de caoutchouc pour dirigerl'hydrogène à travers de l'appareil. L'hydrogène employé était purifié comme dans les essais précédents, et nous avons d'abord déterminé le potentiel de la pile sans l'emploi de caoutchouc, puis nous avons successivement intercalé 50, 10 et 1 cm. d'un tube de caoutchouc rouge, et mesuré les voltages de la pile sous les dites circonstances.

Les potentiels observés et les potentiels corrigés se trouvent dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

Quinhydrone-hydrogène.
HCl 0.1 *n* 18° C.

Pression à 10h30 : 767mm,3 Hg. A 20h30 : 766mm,3 Hg.

Heures	Electr. à H^2 (volt)	Electr. à quinh. (volt)		Quinh./H^2 (volt)	Quinh./H^2 corrigé (volt)
	A-B	I-II	I-III		
10h 30m.........	0.00000	0.00000	0.00000	0.70425	0.70439
50 cm. de tube de caoutchouc intercalé.					
12h 30m.........	»	»	»	0.70413	0.70427
1 15..........	»	»	»	0.70412	0.70426
2 00..........	»	»	»	0.70414	0.70428
10 cm. de tube de caoutchouc intercalé.					
3h 30m.........	»	»	»	0.70419	0.70433
4 00..........	»	»	»	0.70421	0.70435
4 30..........	»	»	»	0.70420	0.70434
20 20..........	0.00000	0.00001	0.00000	0.70116	0.70132
1 cm. de tnbe de caoutchouc intercalé.					
22h 15m.........	»	»	»	0.70418	0.70431
22 45..........	»	»	»	0.70419	0.70435

Il suit des valeurs du tableau que l'influence sur le potentiel dépend de la longueur du tube de caoutchouc. Mais, même en intercalant 50 cm. de tube de caoutchouc, la valeur corrigée ne s'écarte pas plus que de 0^{volt},00013 du potentiel 0,70439, ce qui est le potentiel de la pile sans tube de caoutchouc. Cette différence est tout à fait négligeable pour les applications pratiques de l'électrode à hydrogène.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

N° 19. — Sur les propriétés colloïdales de la tourbe; par A. DOUMANSKI.

(29.7.1926.)

§ 1. J'ai réuni dans le présent mémoire les résultats d'études effectuées en 1921-22 en collaboration avec M. A. Obolensky, Mmes Stroukoff-Doumansky, S. Obolensky et A. Ouspensky et ayant pour objet l'étude des propriétés colloïdales du système *tourbe-eau* (1).

§ 2. Nous avons notamment étudié les propriétés suivantes de ce système :

1° Formation d'une émulsion par agitation de la tourbe avec de l'eau, ainsi que les conditions de stabilité de cette émulsion ;

2° Fractionnement de cette émulsion, et obtention d'un système ayant un degré de dispersion plus élevé c'est-à-dire de l'hydrosol de la tourbe ;

3° Hydratation de la masse tourbeuse sèche ;

5° Déshydratation de la même masse humide.

§ 3. *Analyse botanique des échantillons de tourbe étudiés* (effectuée par M. P. Nikitine).

a) La première tourbe provenant d'une tourbière près de Bogorodsk (gouvernement de Moscou), appartient au type des tourbes sphagniques.

L'*échantillon* n° 1 (pris à une profondeur de 1^{m},5) contenait des restes de *Sphagnum Inophloca*, *Sph. Lithophloca*, *Eriophorum vaginatum L.*, *Scheuchzeria palustris L.*, ainsi que des débris d'écorce de bouleau, des filaments d'algues du type *Hyaloteca*, du pollen de sapin et de bouleau ainsi que des spores de Sphagnum.

L'*échantillon* n° 2, provenant de la même source, était un mélange de produits pris à des profondeurs différentes, allant de

(1) Cette étude qui présentait un intérêt industriel, notamment en ce qui concerne l'absorption et l'élimination de l'eau par la masse tourbeuse a été entreprise sur l'instigation de l'organisation « Hydrotourbe ». Les détails de caractère industriel se trouvent réunis dans un ouvrage édité par l' « Hydrotourbe » en 1923 (Moscou). Je remercie vivement les initiateurs de l' « Hydrotourbe » MM. Klassen et Kirpitchniwkoff pour la possibilité qu'ils m'ont donné d'effectuer la présente étude.

la surface, jusqu'à 3m,5 de profondeur. Il est formé principalement de restes de *Spagnum du groupe Lithophloca.* Il contient plus de *Eriophorum* et moins de *Scheuchzeria* que n° 1.

L'*échantillon* n° 3 (provenant d'un marais de Liapinsk, près de Iaroslavl, et pris à une profondeur de 0 — 0m,2). Cet échantillon est formé surtout de restes de *Sphagnum* du groupe *Cymbifolium* et de *Eriophorum vaginatum.*

L'*échantillon* n° 4. Même provenance que n° 3, mais pris à une profondeur de 0m,7. La composition botanique est sensiblement la même, mais avec prédominance nette de restes de *Sphagnum* et non de *Eriophorum.*

L'*échantillon* n° 5 (provenant d'un marais de Zabeletsky, près de Iaroslawl). Pris au niveau supérieur (jusqu'à 0m,2). La couche supérieure est formée de mousses : *Clematium dendroide, Hypnum hyloconium* ainsi que de tiges de *Aspidium.* La masse tourbeuse est formée surtout de restes de *Carex* et de *Phragmites communis L.*

L'*échantillon* n° 6. Même provenance que n° 5, mais pris à une profondeur de 0m,7. La composition est la même que n° 5, mais avec prédominance de restes de *Phragmites* et non de *Carex.*

§ 1. *Quelques constantes qui caractérisent les tourbes étudiées.*

Les propriétés suivantes peuvent servir à une caractérisation préliminaire d'une tourbe : teneur en cendres et leur composition, le comportement vis-à-vis de HCl, la dureté de l'eau tourbeuse et sa conductibilité électrique, aptitude de la tourbe à donner une suspension par agitation énergique avec de l'eau. L'étude des tourbes ci-dessus a montré qu'il existe un rapport étroit entre leur origine et leur aptitude à donner une suspension stable :

TABLEAU I.

	0/0 de cendres	Composition	Comportemt vis-à-vis de HCl	Conductibilité de l'eau	0/0 de la tourbe formant une suspension stable
Tourbe n° 1 ...	3,1 0/0	60 0/0 SiO^2 10 — CaO 17,6 0/0 SO^4	Pas d'effervescence	19 × 10^{-7}	35,4 0/0
— n° 2 ...	—		Id.	»	35,4 0/0
— n° 3 ...	9 0/0	15 0/0 — SiO^2 46 0/0 — CaO 27 0/0 — SO^4	Effervesc.	70 × 10^{-7}	0 0/0
Tourbe d'un marais près de Voronège.....	12 0/0	»	Effervesc.	»	0 0/0

Ce tableau montre que les tourbes formées de restes de *Carex* (nos 3 et 4) et qui sont riches en CaO, ne donnent pas de suspension stable par simple agitation avec de l'eau; la masse se dépose rapidement au fond du vase et la solution surnageante reste claire. Par contre, les tourbes formées de restes de *Sphagnum*, donnent dans les mêmes conditions, des suspensions très stables et à concentration élevée (jusqu'à 35 0/0 de matière sèche). Nous appellerons dans la suite la partie de cette suspension qui ne se dépose que difficilement, l'*hydrosol de la tourbe.*

Cet hydrosol de la tourbe est formé de particules microscopiques, de submicrons bien visibles à l'ultramicroscope et d'amicrons, ainsi que de substances organiques et minérales dissoutes.

Les particules de l'hydrosol de la tourbe portent des charges électriques négatives; sous l'action d'un courant elles se déplacent (cataphorèse) vers le pôle positif à la vitesse de $0^{cm},000024$ (pour 1 volt de chute de potentiel et pour 1 cm. de distance entre les électrodes)

La densité du produit formant la suspension est de 1,42.

§ 5. *Préparation de l'hydromasse tourbeuse et son aptitude à perdre l'eau.*

Le mélange de la tourbe avec l'eau a été fait soit industriellement à l'aide de machines appropriées, soit au laboratoire par simple trituration. Nous appellerons dans la suite le mélange brut, ainsi obtenu, l'*hydromasse.*

La substance dont est formée l'hydromasse est constituée par des fibres végétales ($0,1 - 0^{mm},5$) et de restes d'animaux, se trouvant à l'état d'un gel, qui retient une quantité plus ou moins grande d'eau, ainsi que d'une fine suspension des mêmes corps et d'une sol. d'une série de colloïdes organiques. L'hydromasse contient en moyenne 3-4 0/0 de matière sèche et sa densité est de 1,013. Pour caractériser ce système colloïdal complexe, il importe de fixer les conditions qui modifient son aptitude de retenir l'eau. En admettant que ce système est un *colloïde* à charge négative, nous pouvons dire d'avance que les *ions positifs* (en particulier $H^{\cdot}$ et les ions polyvalents) seront capables de modifier les propriétés de ce système, en coagulant le sol et en transformant le gel en coa-gel. On peut suivre les modifications qui se produisent dans ce système en étudiant son aptitude à perdre l'eau. Cette dernière étude peut être faite d'après deux méthodes différentes : soit en étudiant la vitesse de dessiccation de la masse, soit en déterminant la quantité d'eau, éliminée par pressage. Je me suis servi principalement de la deuxième méthode.

§ 6. 50 cc. de l'hydromasse sont placés sur un entonnoir muni d'un fond perforé de nombreux trous et garni d'une rondelle de toile. L'entonnoir est recouvert d'un couvercle étanche, muni d'un tube par lequel on fait arriver de l'air comprimé à 3 kgr. L'eau qui s'écoule de l'entonnoir est recueillie dans un verre. Le temps de

pressage était toujours égal à *2 minutes*. La rondelle de tourbe ainsi obtenue, est pesée pais desséchée, d'abord à l'air libre, puis à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant.

§ 7. *Tourbes formées de restes de Sphagnum.*

Nous avons tout d'abord étudié l'influence exercée sur la masse par les électrolytes suivants : NaCl, $CaCl^2$. $AlCl^3$, $NaHSO^4$, $CaSO^4$, $MgSO^4$, Na^2CO^3, $FeCl^3$, $NH^4.OH$, KOH, HCl. Le tableau suivant montre les variations que subit la quantité de produit sec dans la masse pressée, en fonction de la quantité de l'électrolyte présent.

TABLEAU II.

Concentration des électrolytes	0gr,000	0gr,001	0gr,005	0gr,010	0gr,020	0gr,05	0gr,10	0gr,2	0gr,5	1 gr.
	0,0 de prodait sec dans la masse pressée									
NaCl......	11.2	»	»	»	»	»	12.1	»	19.5	18.7
$CaCl^2$.....	12.5	»	»	»	»	14.8	18.1	»	19.5	15.1
$AlCl^3$.....	9.5	»	»	»	14.0	15.4	12.8	13 2	13.1	16.1
$NaHSO^4$..	5.2	5.6	6.1	6.3	»	9.1	11.8	10.8	14.0	»
$CaSO^4$....	5.3	»	»	»	5.9	7.5	8 6	9.6	»	»
Na^2CO^3...	11.1	»	»	»	9.1	5.9	6.2	»	»	6.5
KOH	11.1	»	»	»	7.9	7.6	6.5	»	5.6	6.1
NH^4OH ...	11.1	»	»	»	7.6	5.9	5.7	»	5.2	5.4
HCl.......	11.1	»	»	»	13.7	15.0	13.4	»	12.6	13.7

Ces résultats montrent que les sels neutres et acides, ainsi que les acides libres *diminuent* l'aptitude de l'hydromasse à retenir l'eau, tandis que les alcalis (et les sels à réaction alcaline) l'*augmentent*. L'hydromasse, traitée par les électrolytes du premier type, dépose rapidement, comme tout sol coagulé. L'aptitude coagulante des sels dépend de la valeur du métal ; $Al^{\cdots} > Ca^{\cdot\cdot} > Na^{\cdot}$.

L'ion d'hydrogène monovalent, dont l'aptitude coagulante est voisine de celle d'un cathion trivalent, forme toutefois une exception.

Nous avons étudié, d'autre part, l'influence de l'anion (le cathion étant le même) sur l'aptitude coagulante, en comparant l'action de NaCl, de Na^2SO^4 et de $NaNO^3$. Pour les concentrations comprises entre 0,34 et 0,68 gr./équiv. par 100 cc., des quantités équivalentes

de NaCl et de $NaNO^3$ produisent sensiblement le même effet, tandis que l'action coagulante de Na^2SO^4 est un peu plus forte. Des quantités équivalentes de $MgCl^2$, de $MgSO^4$ et de $AlCl^3$, de $Al^2(SO^4)^3$ produisent des effets de coagulation différents; l'influence des chlorures est plus forte que celle des sulfates, ce qui est, peut-être, dû à leur hydrolyse plus considérable.

§ 8. *Tourbes formées de restes de Carex.*

J'ai déjà signalé, ci-dessus, que ces tourbes ne donnaient pas d'hydromasse stable. L'hydromasse obtenue avec ces tourbes dépose très rapidement, en donnant une solution surnageante limpide ce qui montre que ces tourbes sont déjà coagulées et se trouvent à l'état d'un *gel irréversible*. Cette masse perd son eau à la filtration, avec la même facilité que l'hydromasse des tourbes sphagniques, traitée par les sels.

L'ion OH', qui augmente l'aptitude des premières tourbes à adsorber l'eau, a, dans le deuxième cas, une action analogue.

Quatre portions de 20 gr. de l'une de ces tourbes ont été agitées, la première avec 75 cc. d'eau, la deuxième avec 75 cc. d'ammoniaque à 0,8 0/0, la troisième avec 75 cc. d'ammoniaque à 2,7 0/0 et la quatrième avec 75 cc. d'ammoniaque à 4 0/0. Dans le premier cas, la masse se dépose rapidement, tandis que dans les trois autres il se forme une suspension stable, colorée en brun intense. Dans tous les trois cas, la suspension contenait $0^{gr},0176$ de matière sèche par 10 cm. 50 0/0 env. de la matière sont donc passés à l'état d'hydrosol.

Ces essais ne montrent pas l'influence de la quantité d'ammoniaque sur la quantité d'hydrosol formé, car cette quantité était trop forte dans tous les trois cas. En employant des concentrations de NH^4OH plus faible, il est facile de mettre cette influence en évidence. Une série d'échantillons de $2^{gr},3$ de tourbe ont été agités avec 50 cc. d'eau chacun et additionnés de quantités croissantes d'une solution d'ammoniaque, contenant $0^{gr},1893$ NH^4OH par eau. L'intensité de la coloration de la suspension obtenue permet d'évaluer la quantité de tourbe passée à l'état d'hydrosol. Si nous mettons la quantité maxima, transformée en hydrosol = 100, nous avons les rapports suivants :

Nombre de cc. de NH^4OH ajoutés...............	0,0	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1,0	3,0 cc.
Rapports des concentrations de l'hydrosol....	0	75	75	81	31	90	100	100

Nous voyons donc qu'il existe une quantité minima (1 cc.) de NH^4OH qui transforme le maximum de gel en hydrosol. Une augmentation de la quantité de NH^4OH au-dessus de cette limite n'a plus d'effet.

L'ammoniaque a la même action peptisante sur les tourbes sphagniques, comme le montre le tableau suivant :

Cc. de NH^4OH ajouté...	0.0	4	6	9	12	16	20 cc.
Rapport entre les concentrations...........	100	117	140	156	156	156	156

§ 9. En dehors de l'influence des électrolytes, nous avons également étudié celle des basses températures. Comme le montre le tableau III une hydromasse soumise à une congélation préalable perd l'eau plus facilement qu'une hydromasse non-congelée. L'essai a été fait avec une tourbe sphagnique, prélevée à une profondeur de 0m,7 et contenant 9,76 0/0 de matière sèche. Des prises d'essai de 100 gr. de produit broyé furent agitées avec des quantités variables d'eau, de manière à obtenir des hydromasses contenant des quantités variables de matière sèche. Chaque prise d'essai a été divisée en deux parties égales ; l'une a été filtrée aussitôt sous pression, l'autre a été congelée, maintenue pendant 10 jours à —5° et filtrée dans les mêmes conditions :

TABLEAU III.

0/0 de matière sèche dans l'hydromasse.	5.8	5.2	4.9	4.7	4.3	3.9	3.3	2.8
	Tourbe non congelée.							
Poids du produit filtré.	41 gr.	38	26	26	29	23	19	14
Poids de la matière sèche dans le produit filtré.	6gr,9	6,5	7,1	6,4	5,3	5,2	6,2	5,3
	Tourbe congelée.							
Poids du produit filtré.	15 gr.	15	13	11	12	9	6	6
Poids de la matière sèche dans le produit filtré.	16gr,1	15,1	15,2	14,8	14,9	16,2	17,1	17,2

§ 10. L'hydromasse est coagulée non seulement par les électrolytes solubles, mais aussi par les carbonates insolubles des métaux alcalinoterreux tels que $CaCO^3$ et $MgCO^3$. Cette action coagulante s'explique par le fait que les acides humiques de la tourbe donnent

avec ces carbonates des sels solubles et que ce sont ces derniers qui coagulent le colloïde (1).

Le tableau IV donne les résultats obtenus avec $CaCO^3$ et avec une tourbe sphagnique, contenant 3,4 0/0 de matière sèche :

TABLEAU IV.

Quantité de $CaCO^3$ ajoutée à 100 cc. d'hydromasse.	0gr,0	0,02	0,05	0,10	0,2	0,5
Poids du filtre	23gr.	19,6	17	15	12,6	11,5
Poids de la substance sèche sur le filtre.	5gr,4	5,6	6,5	7,5	8,9	11,6
Volume de l'eau filtrée ...	23 cc.	24	26	28	32	36

Ces chiffres montrent nettement que la tourbe traitée par $CaCO^3$ perd l'eau plus facilement, c'est-à-dire qu'elle est coagulée. L'augmentation de la conductibilité électrique de l'eau filtrée montre qu'en effet une partie du $CaCO^3$ passe en solution :

TABLEAU V.

Quantité de $CaCO^3$ ajoutée à 100 cc. d'hydromasse.	0gr0	0,02	0,05	0,10
Conductibilité de l'eau filtrée.	125×10^{-6}	125×10^{-6}	171×10^{-6}	261×10^{-6}
Quantité de $CaCO^3$ ajoutée à 100 cc. d'hydromasse.	0gr2	0,5	4,0	»
Conductibilité de l'eau filtrée.	676×10^{-6}	923×10^{-6}	915×10^{-6}	»

Le $MgCO^3$ à une actiôn tout à fait analogue.

§ 11. Les *hydrosols*, formés de particules ayant des charges posisives tels p. ex. que l'hydrosol de $Fe(OH)^3$, exercent également une forte influence sur l'hydromasse.

L'hydrosol de $Fe(OH)^3$ a été préparé par action d'une solution de

(1) EICHHORN, *Landw. Jahrbücher*, t. 4, 1875 ; t. 6, 1877.

$(NH^4)^2CO^3$ sur $FeCl^3$ et purifié par dialyse. Ce sol contenait 0gr,005 Fe^2O^3 par cc. et sa conductibilité était = 0,0004311 à 20°. L'hydromasse sphagnique contenait 3,4 0/0 de matière sèche. Le tableau VI indique les variations que subit l'aptitude de l'hydromasse à tenir l'eau après addition de l'hydrosol de signe opposé :

TABLEAU VI.

Volume de l'hydrosol de $Fe(OH)^3$ ajouté.	1,0 cc.	3	4	10	30
0/0 de matière sèche dans l'hydromasse filtrée.	4.3	4.2	7.4	15.2	16

§ 12. La filtration, obtenue dans les divers cas ci-dessus, présentait des caractères très différents : Dans le cas de la coagulation par l'hydrosol de $Fe(OH)^2$, par $CaCO^3$, par $CaSO^4$, ainsi que par les sels neutres (NaCl) à concentration élevée, le filtratum était presque exempt de matières tourbeuses colloïdales; dans le cas de la coagulation par sels acides et par les acides libres, ce filtratum était trouble et contenait une forte proportion de matière tourbeuse (25 0/0 dans le cas de $NaHSO^4$ et 30 0/0 dans celui de HCl) à l'état de fine suspension (voir tableau VII).

Enfin, dans le cas de la coagulation par les alcalis et par les carbonates alcalins, il passe dans le filtratum un sol organique coloré en brun qui contient un fort pourcentage de matière tourbeuse.

TABLEAU VII.

Quantité d'électrolyte ajouté à 100 cc. d'hydromasse.	0gr005	0,01	0,02	0,05	0,10	0,5	3
	0/0 de la mat. tourbeuse prise avec le filtratum.						
$NaHSO^4$	12.3	10.8	»	3.7	3.6	13.5	25.0
HCl................	»	»	3.5	5.0	4.0	12.0	30.0
$CaSO^4$.............	»	»	0.8	0.4	0.5	1.0	»

§ 13. *Hydratation gonflement de la masse tourbeuse sèche.*

Les masses sèches, obtenues dans les essais avec $AlCl^3$, KOH et HCl (Tableau II), sont découpées en tranches de 2-3 mm. d'épaisseur et pesant env. 1 gr. Ces tranches sont plongées dans l'eau, laissées en contact pendant 3 jours, en les retournant de temps en

TABLEAU VIII.

		100 cc. d'hydromasse ont été additionnés de :					
		$CaSO^4$			$CaCO^3$		
	Tourbe non traitée par les électrolytes.	$0^{gr},02$	0,1	0,5	0,02	0,1	0,5
Quantité d'eau absorbée par 100 gr. de masse sèche.	83 gr.	68 gr.	66	58	79	72	84

TABLEAU IX.

		100 cc. d'hydromasse ont été additionnés de :							
		$AlCl^3$		HCl			KOH		
	Tourbe non traitée par les électrolytes.	$0^{gr},5$	0,05	3,0	0,5	0,05	3,0	0,5	0,05
Quantité d'eau absorbée par 100 gr. de masse sèche.	70 gr. et 72 gr.	95 gr.	61	84	94	91	420	301	99

temps, puis séchées sur du papier filtre et desséchées à l'air jusqu'à poids constant. Dans le cas de la tourbe, n'ayant pas subi l'action des électrolytes, l'eau surnageante se colorait faiblement ; avec l'échantillon traité par $AlCl^3$ cette eau était presque incolore, tandis qu'avec celui traité par KOH elle se colorait en brun intense. Dans ce dernier cas, jusqu'à 49 0/0 de la masse passait en solution. Les tableaux VIII et IX contiennent les résultats de ces essais.

L'hydratation exceptionnellement forte qu'on observe pour la masse traitée par les alcalis, peut être annulée eu traitant cette masse par un acide jusqu'à neutralisation de l'alcali, en la séchant de nouveau et en faisant l'essai d'hydratation (v. Tablean X) :

TABLEAU X.

Traitement préalable de 100 cc. d'hydromasse par		Quantité d'eau absorbée par 100 gr. de masse sèche *après neutralisation*	Traitement préalable de 100 cc. d'hydromaase par		Quantité d'eau absorbée par 100 gr. de masse sèche *après neutralisation*
NH^4-OH.	0,02 gr	77 gr	Na^2CO^3.	0,02 gr	107 gr
	0,05	89		0,05	101
	0,10	75		0,1	»
	0,50	72		0,5	87
	1,00	80		1,0	75
	3,00	85		3,0	102
Moyenne...		80 gr.	Moyenne...		= 93 gr.

§ 14. L'étude des tourbes, traitées par l'hydrosol de $Fe(OH)^3$, a montré (Tableau XI) que les tourbes, ainsi traitées, deviennent, d'une manière générale, moins hydratables que les tourbes non traitées.

TABLEAU XI.

	Valeur de $Fe(HO)^3$ ajouté à 50 cc. d'hydromasse				
	1 cc.	3	4	10	30
Quantité d'eau absorbée par 100 gr. de masse sèche.	115 gr.	102	78	85	63

§ 15. La congélation préalable exerce également une influence considérable sur l'hydromasse. Des masses ayant des concentra-

tions diverses ont été congelées, réchauffées, pressées, desséchées (v. Tabl. IV); découpées en tranches et plongées dans l'eau. Les différents échantillons s'hydratent sensiblement dans la même proportion et cela un peu plus que les échantillons non-congelés.

La tourbe non congelée absorbe.....	**70-72**	**0/0 d'eau**
— congelée absorbe.........	**90-120**	**—**

L'aspect extérieur de la tourbe congelée est nettement différent de celui du produit non congelé : elle est plus poreuse et tombe plus facilement en poudre. Dans ce cas il est difficile de parler d'un « gonflement » ou d'une « hydratation » de la masse tourbeuse proprement dite, étant donné que cette masse poreuse doit absorber des quantités notables d'eau par simple capillarité. Cette remarque s'applique évidemment à tous les cas d'hydratation de la tourbe.

§ 16. Les essais d'hydratation de la tourbe plongée *dans des solutions de divers électrolytes* n'ont pas donné de résultats aussi nets qu'on les observa dans le cas du gonflement des gels (série de Hoffmeister), ce qui s'explique par le fait que la masse tourbeuse n'est pas un gel unique et homogène, mais forme une masse poreuse dans les capillaires de laquelle l'eau pénètre très facilement.

§ 17. *Propriétés de l'hydrosol de la tourbe.*

Nous avons déjà signalé ci-dessus que nous appellerons *hydrosol de la tourbe* la solution trouble et colorée en brun, qu'on obtient par repos de l'hydromasse. Cet hydrosol est formé d'une suspension de particules bien visibles à l'ultramicroscope, à côté d'autres particules très petites. Ces particules portent des charges électriques négatives et se déplacent dans la cataphorèse à la vitesse de 24×10^{-6} cm. par sec. (pour 1 volt/1 cm.).

L'hydrosol a été préparé de la manière suivante : des quantités variables de l'hydromasse primitive (contenant 3-4 0/0 de matière sèche) sont introduites dans des cylindres gradués et complétés avec de l'eau jusqu'au volume de 1000 cm. On a ainsi préparé des hydromasses à des dilutions de 20, 10, 5, 2 et 1,25 et on a noté le temps nécessaire pour que les particules les plus grosses se déposent.

On a trouvé ainsi les temps suivants :

Dilution.........	**20**	**10**	**5**	**2**	**1.25**	**1**
Le dépôt des grosses particules se fait au bout de :	**Presq. aussitôt**		**30 min.**	**65**	**85**	**24 h.**

L'hydrosol de la tourbe vient surnager le dépôt formé. Nous

avons étudié la *répartition* de la masse tourbeuse qui se fait au cours de cette séparation :

TABLEAU XII.

Dilution	Volume de l'hydrosol	0/0 de matière sèche		Concentration de l'hydrosol
		Hydrosol	Dépôt	
20	455cc	11.9	88.1	0,00027 gr. par cc.
10	415	9.7	90.3	0,00042 —
5	235	6.8	93.2	0,00075 —
2	40	0.7	99.3	0,00164 —
1.25	35	0.3	99.7	0,00162 —

En soumettant l'hydrosol de la tourbe à la centrifugation, on peut éliminer les particules les plus grosses et rendre le sol plus homogène.

En laissant le sol reposer pendant un laps de temps prolongé, on le voit se séparer en couches, d'après la grosseur des particules. Le tableau XIII montre la hauteur de ces courbes ainsi que la répartition approximative de la matière entre ces dernières :

Les chiffres entre parenthèses indiquent la concentration (en 0 0 0/0) de la matière sèche dans la couche. Le volume total est de 1000 ccm. Les conches 2, 3 et 4 forment l'hydrosol de la tourbe. Si on fait le calcul de la quantité sèche passée à l'état d'hydrosol on trouve :

Pour la dilution	2............	8.4 0/0
—	—	5	20.9
—	—	10............	35.4

La quantité de tourbe passée à l'état d'hydrosol augmente donc avec la dilution.

§ 18. Nous avons déjà signalé que les particules de l'hydrosol portaient des charges négatives. Il s'ensuit que la coagulation de ce sol doit être influencée par les cathions et en particulier par les ions polyvalents. Pour vérifier cette conclusion nous avons étudié l'influence des électrolytes suivants :

Sulfates : Na^2SO^4, $MgSO^4$, $Al^2(SO^4)^3$, H^2SO^4.

Chlorures : NaCl, $MgCl^2$ $AlCl^3$, HCl.

Nitrates : $NaNO^3$.

Carbonates : Na^2CO^3.

Hydroxydes : NaOH, NH^4-OH.

Le degré de coagulation a été mesuré en comparant l'intensité de la coloration de la partie non-coagulée, à celle du sol primitif (contenant 0gr,5665 de matière sèche dans 100 ccm.).

TABLEAU XIII.

Dilution	Couches (en comptant en commençant par en bas.)							
	1		2		3		4	
	Hauteur de la couche	Quantité de matière sèche	Hauteur de la couche	Quantité de matière sèche	Hauteur de la couche	Quantité de matière sèche	Hauteur de la couche	Quantité de matière sèche
2	640 cc.	812 gr. (1.3 0/0)	1^{cc},75	0^{gr},48 (0.27 0/0)	160 cc.	0^{gr},18 (0.11 0/0)	25 cc.	0^{gr},027 (0.091 0/0)
5	280 cc.	2^{gr},77 (1.0 0/0)	380 cc.	0^{gr},34 (0.09 0/0)	310 cc.	0^{gr},22 (0.072 0/0)	30 cc.	0^{gr},018 (0.06 0/0)
10	95 cc.	0^{gr},86 (0.9 0/0)	»	»	885 cc.	0^{gr},34 (0.038 0/0)	20 cc.	0^{gr},007 (0.033 0/0)

Pour produire le même degré de coagulation, il fallait employer les concentrations suivantes (en gr. équivalents) :

NaCl — 0,68 ; $MgCl^2$ — 0,049 ; $AlCl^3$ — 0,00025

ou :

NaCl = 1 ; $MgCl^2$ = 0,072 ; $AlCl^3$ = 0,00037

En supposant que la forte coagulation est inversement proportionnelle à la concentration, nous avons les rapports suivants :

$$\frac{1}{0,68} : \frac{1}{0,049} : \frac{1}{0,00025} = 1 : \frac{0,68}{0,049} : \frac{0,68}{0,00025}$$

$$Na^{\cdot} : Mg^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} = 1 : 14 : 2700$$

C'est-à-dire nous avons la série de Schultze.

Les acides libres (HCl et H^2SO^4) coagulent à des concentrations plus faibles que l'ion travalent $Al^{\cdot\cdot\cdot}$:

$$Na^{\cdot} : Mg^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} : H^{\cdot} = 1 : 14 : 2700 : 5600$$

Le bisulfate de soude $NaHSO^4$ agit de la même manière.

Les hydroxydes et les carbonates (NaOH, NH^4OH et Na^2CO^3) ne produisent pas de coagulation, au contraire, le précipité de tourbe coagulée se transforme sous leur action en un hydrosol rouge jaunâtre, ce qui prouve leur action peptisante.

§ 19. *Sven Oden* a montré que dans le cas de l'hydrosol du soufre, les particules de grosseur différente coagulent sous l'action des électrolytes d'une manière différente : ce sont les particules les plus grosses qui sont coagulées les premières. Comme l'hydrosol de la tourbe est formé de particules de grosseurs très inégales, on pouvait s'attendre à une telle *coagulation progressive*. Nous avons comparé deux hydrosols, dont l'un a été débarrassé (par centrifugation) des particules les plus grosses. La coagulation a été effectuée par des solutions de NaCl et son degré a été évalué d'après l'intensité de la coloration. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU XIV.

Concentration de NaCl ...	4gr,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,1
	0/0 de sol non coagulé					
Tourbe non centrifugée...	11	12	14	16	20	33
Tourbe centrifugée.......	18	21	35	»	»	»

Ce tableau montre que 4,0 gr. de NaCl produisent sur le sol non centrifugé la même action que 0,5 gr. de même sel sur le sol centrifugé. Les grosses particules sont donc coagulées par une concentration plus faible de l'électrolyte.

§ 20. La coagulation n'est pas instantanée, mais elle exige un certain temps. Nous avons déterminé le début de la coagulation en notant le moment de l'apparition du trouble :

TABLEAU XV.

Concentration de NaCl pour 100 cc.		5gr,0	4,0	3,0	2,0
Début de la coagulation	Sol non centrifugé..	1,5 min.	»	»	2
	Sol centrifugé......	»	1,5 min.	3	140
Concentration de NaCl pour 100 cc.		1gr,0	0,5	0,3	0,2
Début de la coagulation	Sol non centrifugé..	40 min.	130	560	24 h.
	Sol centrifugé......	»	»	»	»

La vitesse de la coagulation est donc d'autant plus grande que la concentration de l'électrolyse est plus élevée; la coagulation des petites particules exige une concentration plus élevée que celles des grosses particules.

§ 21. Les tourbes formées de résidus de Carex ne donnent pas d'hydrosols stables. La snspension obtenue par agitation avec de l'eau dépose très rapidement; on peut toutefois la stabiliser par addition d'ions OH. Cette addition d'alcali fait passer jusqu'à 50 0/0 de la matière en solution.

§ 22. Plusieurs auteurs (H. Picton, S. Linder, A. Lottermoser, W. Biltz) ont établi qu'en mélangeant des sols ayant des charges de signe opposé, on provoque une coagulation; pour que cette dernière soit complète, il faut qu'il existe un rapport déterminé entre les deux sols. Comme le sol de la tourbe est formé de particules chargées négativement, il doit coaguler par addition de sols à charges positives, p. ex., par celle de l'hydrosol du $Fe(OH)^3$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XVI.

7 cc. d'hydrosol de la tourbe, contenant $0,01662 \times 7 = 0,1163$ gr. de matière sèche, sont entièrement coagulés par 3 cc. d'hydrosol de $Fe(OH)^3$ contenant $0,01066 \times 3 = 0,03198$ gr. de Fe^2O^2,

L'hydrosol de l'hydroxyde ferrique est en réalité un hydrosol complexe fourni par celui de $Fe(OH)^3$ et celui de $FeCl^3$. Sa composition peut être approximativement exprimée par la formule $m.Fe(OH)^3.n.FeCl^3$.

On peut obtenir à volonté des sols contenant des quantités plus ou moins grandes d'ions Cl, et cela en variant les quantités de

TABLEAU XVI.

Hydrosol de la tourbe	Hydrosol de $Fe(OH)^3$		Coloration de la solution surnageant après coagulation
9 cc.	1 cc.	Pas de coagulation au bout de 24 h.	Coloration du sol mixte non coagulé
8	2		
7	3	Coagulation immédiate	Solution incolore
6	4		Faible coloration de $Fe(OH)^3$
5	5		Coloration nette de $Fe(OH)^3$
4	6		Coloration de $Fe(OH)^3$ qui augmente progressivement
3	7		
2	8		

$FeCl^3$ et de carbonate (Na^2CO^3 ou $(NH^4)^2CO_3$) (1). Les sols, préparés avec un excès de $FeCl^3$ sont formés de particules très petites, dont les dimensions se rapprochent de celles des molécules, tandis que les sols préparés avec la quantité maxima de carbonate sont formés de particules plus grandes. Nous pouvons donc former la série suivante :

$$FeCl^3 \rightarrow FeCl^3.Fe(OH)^3 \rightarrow FeCl^3.2Fe(OH)^3 \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow FeCl^3.m.Fe(OH)^3$$

Les propriétés coagulantes de ces différents sols doivent être également différentes.

Les sols qui ont servi à nos essais ont été préparés de la manière suivante :

Sol A...	10 cc. de solut. de $FeCl^3$	+ 19 cc. de Na^2CO^3	+ 1 cc. H^2O
Sol B...	10 — —	+ 16 — —	+ 4 —
Sol C...	10 — —	+ 10 — —	+ 10 —
Solut. de	10 — —	+ 0,0 — —	+ 20 —

La solution primitive de $FeCl^3$ contenant 0gr,0276 Fe^2O^3 et 0gr,0342 Cl par cc. L'hydrosol de la tourbe contenant 0gr,00592 de matière sèche par cc. L'essai a montré que c'est la solution de $FeCl^3$ qui produit la coagulation la meilleure; viennent ensuite les sols C, B et A.

0,20 cc.	de sol A	sont nécessaires pour provoquer la coagulation totale du sol de la tourbe.
0,20	de sol B	
0,10	de sol C	
0,02	de solution de $FeCl^3$	

(1) MALFITANO, *Kolloidch.*, 1910, t. **2**, p. 192; PAULY et WALTER, *Koll. Beih.*, 1923, t. **17**, p. 256.

Au cours de la coagulation le $Fe(OH)^3$ est adsorbé.

Dans le cas du sol A nous avons très bien pu observer le phénomène de la coagulation complète, correspondant à un rapport déterminé entre les quantités des deux hydrosols. Comme le montre le tableau XVII, un excès d'hydrosol de $Fe(OH)^3$ ne provoque plus de coagulation.

TABLEAU XVII.

Quantité du sol de $Fe(OH)^3$ ajouté	
0,05 cc.	Pas de coagulation
0,10	Coagulation incomplète
0,20 0,30 0,40	Coagulation complète
0,50	Coagulation incomplète
0,70	Coagulation très faible

L'âge de l'hydrosol de $Fe(OH)^3$ exerce une influence considérable sur l'effet coagulant : les hydrosols plus anciens produisent un effet plus fort.

§ 23. Nous avons déjà signalé l'influence qu'exercent les basses températures sur les propriétés de l'hydrosol. Le temps pendant lequel ce dernier a été soumis à la congélation influe sur le degré de la coagulation.

Temps de congélation	0	5	12	18	48	72	96 h.
Quantité d'hydrosol non coagulé	100	31	14	11	11	9	9 0/0

§ 24. Les électrolytes qui modifient la composition de l'hydromasse, sont eux-mêmes adsorbés par cette dernière. Des solutions de $MgSO^4$, de $MgCl^2$, de NaCl et de $CaSO^4$ ont été additionnées du volume double d'hydromasse (contenant env. 3 0/0 de matière sèche) et filtrées. En dosant les anions et les cathions dans l'eau-mère nous avons constaté que les anions $(SO^4)''$ et Cl' étaient mieux adsorbés que les cathions $Mg^{\cdot\cdot}$ et $Ca^{\cdot\cdot}$.

TABLEAU XVIII.

$MgSO^4$	Quantité de sel dans 100 cc. d'hydromasse	0gr,00481	0,0096	0,0962	0,2405
	Quantité de sel dans 100 cc. d'eau-mère (d'après le dosage de SO^4).	0gr,0065	0,0161	0,0912	0,2170
	Quantité de sel dans 100 cc. d'eau-mère (d'après le dosage de $Mg^{\cdot\cdot}$).	0gr,0125	0,0164	0,1082	0,24631
$CaSO^4$	Quantité de sel dans 100 cc. d'hydromasse.	0gr,0097	0,048	0,097	
	Quantité de sel dans 100 cc. d'eau-mère (d'après le dosage de SO^4).	0gr,0078	0,0603	0,1058	
	Quantité de sel dans 100 cc. d'eau-mère (d'après le dosage de $Ca^{\cdot\cdot}$).	0gr,0185	0,0604	0,1605	

Ces dosages montrent en outre que la concentration du sel dans l'eau-mère est plus élevée que celle qu'on aurait obtenue en dissolvant les sels non pas dans l'hydromasse, mais dans l'eau pure.

Le $MgCl^2$ se comporte d'une manière tout à fait analogue.

Par contre, l'adsorption de NaCl se fait d'une manière un peu différente, 100 cc. d'hydromasse ont été additionnés d'une quantité pesée de NaCl, et filtrés. On a déterminé la quantité de NaCl dans l'eau-mère, soit eu évaporant et en pesant le résidu de NaCl, soit en titrant l'ion Cl par $AgNO^3$.

Quantité de sel dans 100 cc. d'hydromasse	1gr,0	3,0	2,0	0,2
Quantité de NaCl daus 100 cc d'eau-mère, trouvée par pesée directe	2gr,35	1,87	1,26	0,18
Quantité de NaCl dans 100 cc. d'eau-mère, trouvée par titrage de $Cl^{\cdot}$	2gr,41	1,93	1,28	0,15

On constate donc une adsorption presque égale des deux ions $Na^{\cdot}$ et Cl'.

§ 25. Les sels des métaux lourds hydrolysables et capables de former des hydrosols sont adsorbés entièrement. Eu faisant p. ex. agir $FeCl^3$ sur l'hydrosol, on constate que l'eau-mère ne contient plus d'ions $Fe^{\cdot\cdot}$, mais uniquement des ions Cl'.

La solution de $FeCl^3$ employée contenait 0gr,6267 Cl et 0gr,3344 Fe par 100 cc. Rapport Cl : Fe = 1,87. Cette solution a été additionnée de quantités variables d'hydromasse, laissée au repos pendant un temps déterminé (de 2 min. à 12 h.) et filtrée. On a dosé dans l'eau-mère le Fe et le Cl.

TABLEAU XIX.

Volume d'hydromasse ajouté à 1 vol. de $FeCl^3$	Quantité de matière sèche dans 100 cc. de mélange	Temps de l'action	Rapport Cl : Fe dans l'eau-mère
2	1,46	2 minutes	1,83
2	1,84	15 —	4,45
10	1,66	2 —	2,35
10	1,71	15 —	3,36
20	1,67	15 —	3,04
20	1,77	12 heures	4,72
100	1,61	15 minutes	18,77
100	1,66	12 heures	19,45

On voit donc que c'est principalement l'ion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ qui est adsorbé. Ce phénomène devient particulièrement net dans les cas d'une action prolongée.

§ 26. Les propriétés colloïdales de la tourbe ont déjà été étudiées par plusieurs auteurs; je ne citerais que les travaux de Sven Oden (1), de Wo. Ostwald (2) et de Stadnikow.

Conclusions.

1° La tourbe donne par agitation avec de l'eau une masse (« hydromasse ») douée des propriétés d'un colloïde, dont les particules portent des charges négatives.

(1) *Koll. Beih.*, 1913, t. **11**, p. 75.
(2) *Koll. Zeitschr. Beih.*, 1921, t. **29**, p. 316; 1922, t. 30, p. 119; 1924, t. **31**, p. 197.

2° On peut isoler de l'hydromasse des tourbes sphagniqnes nne fraction ayant un degré de dispersion élevé (hydrosol de la tourbe).

3° Les sels neutres et acides ainsi que les acides libres coagulent aussi bien l'hydromasse que l'hydrosol.

4° Les alcalis et les carbonates alcalins peptisent l'hydrosol.

5° Au cours de la coagulation c'est la valence du cathion qui joue le rôle prépondérant.

6° Les cathions, disposés d'après leur pouvoir coagulant, forment la série suivante :

$$Na^{\cdot} : Mg^{\cdot\cdot} : Al^{\cdot\cdot\cdot} = 1 : 14 : 2700$$

7° Les acides possèdent un pouvoir coagulant particulièrement élevé.

8° L'hydrosol et l'hydromasse sont coagulés par les hydrosols à charges positives, tels que l'hydrosol de $Fe(OH)^3$.

9° On observe, au cours de la coagulation, des phénomènes d'adsorption.

10° La congélation de l'hydromasse et de l'hydrosol est accompagnée d'une coagulation.

Institut agronomique de Voronège. Russie (U. R. S. S.)

N° 20. — Sur quelques composés de l'europium; par M. P. B. SARKAR.

(12.12.1926.)

Les composés d'europium ont été très peu étudiés.

Comme, dans le groupe des terres rares, il n'y a pas une démarcation tranchée entre les propriétés des éléments, il est intéressant de voir à quel groupe, cérique ou yttrique, appartient l'europium, premier membre des terres de groupe terbique.

La solubilité du sulfate double d'europium et de potassium est intermédiaire d'une part entre celles des sulfates doubles insolubles du groupe cérique et de l'autre, entre celles des sulfates doubles solubles du groupe yttrique. De tous les éléments des terres rares l'europium et le samarium seulement donnent naissance à des chlorures bivalents, le samarium étant le dernier membre des éléments du groupe cérique.

L'europine est une poudre de couleur rose pâle, la couleur de ses sels est aussi rose très pâle.

Les composés suivants d'europium ont été préparés à partir de l'europine extrêmement pure que M. le professeur Urbain a bien voulu me confier.

Oxalate d'europium $Eu^2(C^2O^4)^3, 10\,H^2O$.

L'europine est dissoute dans l'acide nitrique dilué ; après évaporation au bain-marie et reprise du résidu par l'eau, l'oxalate est précipité au moyen d'une solution d'acide oxalique concentrée et bouillante.

Après chauffage au bain-marie pendant vingt-quatre heures. le précipité devient cristallin. Il est essoré, lavé d'abord avec de l'eau distillée, ensuite avec de l'alcool et séché à l'air.

Analyse. — 0gr,2160 ont donné 0gr,1015 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 46,99 0/0. — Calculé pour la formule $Eu^2(C^2O^4)^3,10$: Eu^2O^3, 47,05 0/0.

Perte de l'eau à 100° C. — Une quantité pesée de ce sel est chauffée dans une étuve à 100° jusqu'à poids constant ;

0gr,2515 ont perdu 0gr,0301........ perte 11.97 0/0
Calculé pour $5H^2O$............... perte 12.03

Donc le décahydrate est transformé en pentahydrate à 100°.

Nitrate d'europium $Eu(NO)^3,6H^2O$.

L'europine est dissoute dans l'acide azotique dilué et la solution est évaporée plusieurs fois au bain-marie pour chasser l'excès de l'acide nitrique. Le résidu, refroidi, est dissout dans l'eau et on le laisse cristalliser dans un dessiccateur au-dessus de l'acide sulfurique.

Analyse. — 0gr,1485 ont donné 0gr,0583 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 39,39 0/0. — Calculé pour l'hexahydrate : Eu^2O^3, 39,40 0/0.

Dans un tube scellé, il fond dans son eau de cristallisation à 85°C.

Citrate d'europium $Eu(C^6H^5O^7),5H^2O$.

En partant de l'acétate d'europium et de l'acide citrique nous avons obtenu le même citrate cristallin pentahydraté que dans le cas du gadolinium.

Le lanthane et le cérium donnent dans les mêmes conditions les citrates suivants :

$$R^{III}(La, Ce)\ (C^6H^5O^7),\ 3,5H^2O$$

tandis que l'yttrium donne un citrate de formule :

$$Y(C^6H^5O^7),\ 2,5H^2O$$

Analyse. — 0gr,5582 ont donné 0gr,3376 CO^2, 0gr,1650 H^2O et 0gr,2477 Eu^2O^3. — Trouvé : C, 16,5 0/0; H, 3,91 0/0; Eu, 38,56 0/0. — Calculé pour le pentahydrate : C, 16,7 0/0; H, 3,51 0/0; Eu, 39,26 0/0.

Tartrates.

En partant de l'acétate d'europium et de l'acide tartarique nous avons obtenu le même tartrate acide bihydraté que dans le cas du gadolinium. (Sarkar, *Bull. Soc. chim.*, oct. 1926; p. 1390). Il est intéressant de noter que le bismuth forme le même tartrate, de formule $HBi(C^4H^4O^6)^2,2H^2O$.

La relation étroite du bismuth, du gadolinium et de l'europium a été déjà démontrée clairement par MM. Urbain et Lacombe.

Cependant le lanthane et l'yttrium donnent naissance aux tartrates normaux de formules suivantes :

$$La^2(C^4H^4O^6)^3,9H^2O \quad \text{et} \quad Y^2(C^4H^4O^6)^3,5H^2O.$$

Analyse. — 0gr,5597 ont donné 0gr,1485 H^2O, 0gr,3948 CO^2 et 0gr,2036 Eu^2O^3. — Trouvé : H, 2,97 0/0; C, 19,24 0/0; Eu, 31,42 0/0. — Calculé pour la formule $HEu(C^4H^4O^6)^2,2H^2O$: H, 2,7 0/0; C, 19,79 0/0; Eu, 31.33 0/0.

Tartrate normal $Eu^2(C^4H^4O^6)^3,5H^2O$. — A partir de solutions du nitrate neutre d'europium et de tartrate neutre d'ammoniaque nous avons pu isoler le tartrate normal cristallin pentahydraté que nous avions obtenu dans le cas du gadolinium.

L'yttrium fournit aussi le même sel.

Analyse. — 0gr,2131 ont donné 0gr,0893 Eu^2O^3; 0gr,4522 ont donné 0gr,2844 CO^2 et 0gr,1078 H^2O. — Trouvé : C, 17,16 0/0; H, 2,65 0/0; Eu^2O^3, 41,8 0/0. — Calculé pour le pentahydrate, C, 17,18 0/0; H. 2,62 0/0; Eu^2O^3, 42,0 0/0.

Acétylacétonate d'europium.

Comme le gadolinium (Sarkar, *Bull. Soc. chim.*, oct. 1926, p. 1391), l'europium forme un acétylacétonate trihydraté de la formule $Eu(CH^3.CO.CH.CO.CH^3)^3,3H^2O$.

Analyse. — 0gr,0923 ont donné 0gr,0323 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 34,99 0/0. — Calculé pour la formule $Eu(CH^3.CO.CH.CO.CH^3)^3,3H^2O$: Eu^2O^3, 35,00 0/0. — Point de fusion : 136-137°C.

Acétate d'europium $Eu(CH^3.COO)^3,4H^2O$.

L'europine est dissoute dans l'acide acétique on laisse cristaltalliser au bain-marie. Les cristaux sont ensuite essorés et séchés au-dessus de KOH.

Analyse. — 0gr,5387 ont donné 0gr,2368 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 43,99 0/0. — Calculé pour la formule $Eu(CH^3.COO)^3,4H^2O$: Eu^2O^3, 43,89 0/0.

Séché au-dessus d'acide sulfurique, il perd une molécule d'eau et se transforme en trihydrate.

Analyse. — 0gr,2263 ont donné 0gr,1036 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 45,7 0/0. — Calculé pour le trihydrate : Eu^2O^3 45,9 0/0.

L'acétate d'europium est plus soluble dans l'eau que le sel correspondant du gadolinium.

Iodate d'europium.

Avec de l'acétate d'europium et de l'acide iodique nous avons obtenu le même iodate insoluble que dans le cas du gadolinium.

Analyse. — Calculé pour $Eu(IO^3)^3,5,5H^2O$: Eu^2O^3, 22,68 0/0; HIO^3, 68,04 0/0. — Trouvé : Eu^2O^3, 22,4 0/0; HIO^3, 68,40 0/0.

Platinocyanure d'europium.

Les platinocyanures du groupe yttrique répondent, en général, à la formule $R_{III}^2[Pt(CN)^4]^3, 21H^2O$; ce sont des cristaux de couleur rouge cerise, doués d'une fluorescence verte, tandis que ceux du groupe cérique ont 18 molécules d'eau de cristallisation et sont des cristaux jaunes avec fluorescence bleue.

Quoique le gadolinium donne un platinocyanure avec 18 molécules d'eau, ce sel est complètement isomorphe avec le sel yttrique et il est de couleur rouge avec fluorescence verte caractéristique du groupe yttrique.

La double décomposition a été effectuée entre le sulfate octahydraté d'europium et la quantité calculée de platinocyanure de baryum. On laisse ensuite la solution, débarrassée du précipité du sulfate de baryum, s'évaporer au-dessus d'acide sulfurique.

On obtient des cristaux jaunes avec fluorescence bleue très pâle.

Analyse. — 0gr,3940 ont donné 0gr,0872 Eu^2O^3 et 0gr,2931 Pt + $Eu^2(SO^4)^3$. — Calculé pour la formule $Eu^2[Pt(CN)^4]^3, 21H^2O$. — Eu^2O^3, 22,18 0/0; Pt + $Eu^2(SO^4)^3$, 74,55 0/0. — Trouvé : Eu^2O^3, 22,13 0/0; Pt + $Eu^2(SO^4)^3$, 74,39 0/0.

Quoi qu'il contienne 21 molécules d'eau, caractéristique du groupe yttrique, il ressemble par sa couleur à celui du groupe cérique. Une quantité pesée de ce sel est laissée dans un dessiccateur à vide et pesée de temps en temps. Quand la perte de poids correspond à environ 3 molécules d'eau, la couleur de ce sel tourne au rouge et la fluorescence verte caractéristique du groupe yttrique devient plus foncée. Le sel rouge est très instable. Exposé à l'air, il se transforme en sel jaune hydraté avec 21 molécules d'eau. Un séchage prolongé dans le vide au-dessus d'acide sulfurique change aussi la couleur en jaune très pâle.

L'analyse montre qu'il s'est transformé en platinocyanure monohydraté de la formule $Eu^2[Pt(CN)^4]^3, H^2O$.

Analyse. — 0gr,3734 ont donné 0gr,1046 Eu^2O^3 et 0gr,3610 Pt + $Eu^2(SO^4)^3$. — Calculé pour la formule $Eu^2[Pt(CN)^4]^3, H^2O$: Eu^2O^3, 28,8 0/0; Pt + $Eu^2(SO^4)^3$; 96,55 0/0. — Trouvé : Eu^2O^3, 28,0 0/0; Pt + $Eu^2(SO^4)^3$, 96,65 0/0.

Carbonate d'europium $Eu^2(CO^3)^3, 3H^2O$.

L'hydroxyde d'europium fraîchement précipité est mis en suspension dans l'eau ; on fait passer d'un courant de CO^2 pendant longtemps. L'hydroxide se transforme en carbonate microcristallin. Il est essoré, lavé d'abord avec de l'eau et ensuite avec de l'alcool absolu et séché à l'air.

Analyse. — 0gr,3119 ont donné 0gr,2031 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 65,12 0/0. — Calculé pour la formule $Eu^2(CO^3)^3, 3H^2O$; Eu^2O^3, 65,42 0/0.

Oxalate double d'europium et de potassium.

A une solution concentrée de $K^2C^2O^4$, on ajoute, goutte à goutte, une solution de nitrate d'europium, en remuant vigoureusement.

Un précipité volumineux se forme, qui après quelques temps devient cristallin par l'agitation. Il est essoré, lavé, et séché comme d'habitude.

Analyse. — 0gr,2058 ont donné 0gr,0896 Eu^2O^3 et 0gr,0432 K^2SO^4. — Trouvé : Eu^2O^3, 43,54 0/0; SO^4K^2, 21 0/0. — Calculé pour la formule $KEu(C^2O^4)^2,2H^2O$; Eu^2O, 43,66 0/0; So^4C^2, 21,6 0/0.

Orthophosphate d'europium $EuPO^4,4H^2O$.

A une solution froide concentrée de Na^3HPO^4 légèrement ammoniacale, est ajoutée, en remuant constamment, une solution de nitrate d'europium dans l'eau.

Un fort précipité gélatineux se forme immédiatement. Il est remué de temps en temps, et laissé en repos pendant une semaine. Après quoi, le précipité microcristallin est essoré, lavé et séché à l'air.

Analyse. — 0gr,4543 ont donné 0gr,2496 Eu^2O^3; Eu^2O^3, 54,95 0/0; 0gr,1450 ont perdu 0gr,0319 par chauffage en haute température; perte, 22 0/0. P^2O^5 (par diff.), 23,05 0/0. — Calculé pour $EuPO^4,4H^2O$: Eu^2O^3, 55,15 0/0; H^2O, 22,57 0/0; P^2O^5, 22,26 0/0.

(Laboratoire de chimie minérale de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 21. — Action des hautes températures sur quelques sulfures métalliques dans un four à tube de carbone; par M. PICON.

(6.1.1927.)

Les sulfures que nous avons étudiés sont ceux de fer, de manganèse et de chrôme.

Ils ont été préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes métalliques correspondants chauffés à 900° dans un tube de porcelaine.

L'on sait que le sulfure de fer se dissocie dans le vide sous l'action de la chaleur. La dernière étude sur ce sujet effectuée par Mlle Marchai (1) dans un four à vide à tube de porcelaine jusqu'à 1200° a montré que la pyrite FeS^2 se décompose dès 500° et peut servir à préparer le sulfure FeS par chauffe entre 850° et 1000°. D'après Allens Crenshaw (2) ce dernier corps se dissocie dans le vide à 1170°. Le Chatelier et Ziegler (3) ont montré par l'étude microscopique des produits obtenus par simple fusion en creusets et à des températures allant jusqu'à 1400° qu'il ne se formait pas par dissociation de combinaisons nouvelles, mais seulement des mélanges de fer et de sulfure. Dans un brevet allemand de 1920

(1) Mlle Marchal, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. 35, p. 43.
(2) Allens Crenshaw, *Silliman. Amer. Journ. Sc.* (4), 1912, t. 33, p. 169.
(3) Le Chatelier et Ziegler, *Bull. Soc. chim.* (3), 1902, t. 27, p. 1140.

Lewis Thompson Wright (4) mentionne que ce corps est complètement désulfuré au-dessus de 2.000°

Le sulfure de fer a été chauffé dans un four à tube de carbone avec vide au 1/1000 de mm. précédemment décrit en collaboration avec M. Lebeau (5). Il correspondait à la formule FeS. Dès 1100°, sur carbone, il se dissocie et l'on observe la sulfuration des électrodes de cuivre en même temps que la volatilisation de fer sur les parois du ballon. Après 8 heures à 1200°, le produit ne contient plus pour 1 atome de fer que 0,22 atome de soufre mais l'on ne peut isoler de sulfure défini autre que FeS et moins riche en soufre. Une température de 1600° avec le vide prive totalement en 4 h. le composé de son soufre et le carbure formé dissout du graphite. On voit donc que la désulfuration du fer à la température des hauts fourneaux et en présence de carbone peut s'effectuer totalement dans le vide sans fondant basique.

Nous n'avons pu vérifier l'importance de l'action du carbone sur la désulfuration à basse température en vue de confirmer les travaux récemment publiés par Bogitch (6) sur la désulfuration du fer par fusion en présence de carbone et de silicate de soude. En effet, dans un tube de quartz, le sulfure FeS après 6 h. de chauffe à 1150° dans le vide contient $0^{at},83$ de soufre et chauffé après mélange avec du graphite, il en renferme encore 0,81. Il n'y a donc pas dans nos essais une action nette due au carbone à cette température.

Mourlot (7) a montré que le sulfure de manganèse est un corps irréductible par le charbon au four électrique à arc, il a pu déterminer la densité 3,92 du produit cristallisé en cubes ou octaèdres après fusion. Ce sulfure fondu dissout du graphite et au maximum 3.2 0/0. Le point de fusion est de 1450° pour von Lévy (8) et 1620° pour von Rohl (9).

Le procédé de préparation de Mourlot, soit la réduction du sulfate par le charbon au four électrique à arc ne donne dans un four à vide vers 1500° qu'un sulfure mélangé de métal carburé par suite de la dissociatiou du sulfate; mais par l'action de l'hydrogène sulfuré à 900° sur l'oxyde nous avons reproduit un corps répondant bien à la formule MnS.

Dans le vide et sur tube de carbone on observe une volatilisation dès 1375° mais il n'y a aucune attaque du sulfure, celui-ci se condense en dissolvant du graphite. La proportion de carbone dissous après volatilisation à 1550° est considérable puisqu'elle atteint 13 0/0 en poids. Elle est du même ordre 13 à 14 0/0 entre 1550° et 1750°. La dissolution du carbone ne s'opère pas pendant la condensation sur les extrémités de la résistance en carbone car si l'on

(4) Lewis Thompson Wright, Brevet allemand 322286 délivré le 23 juin 1920.
(5) Lebeau et Picon, *C. R.*, 1924, t. **178**, p. 1151.
(6) Bogitch, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 219.
(7) Mourlot, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. **17**, p. 510.
(8) Von Lévy, *Stahl und Eisen*, t. **33**, p. 765 et 811.
(9) Von Rohl, *Iron aud Steel Institute*, 1912.

recueille le produit sur un tube de cuivre refroidi intérieurement par un courant d'eau, il contient toujours les mêmes quantités de graphite. Le sulfure de manganèse en distillant volatilise donc du graphite. On peut caractériser celui-ci par sa transformation en oxyde graphitique. Le sulfure obtenu après condensation est cristallisé, on observe très nettement au microscope des cristaux cubiques. Sa composition correspond à la formule MnS si l'on fait abstraction du graphite dissous.

On trouve les chiffres suivants par analyse :

Carbone	13,33	14,4	
Manganèse	55,035	54.55	
Soufre............	31,89	31,46	
	100,255	100,41	
$\frac{Mn}{S}$	1,72	1,73	théorie : 1,71

Le sulfure de chrôme que nous avons employé avait une formule intermédiaire entre CrS et Cr^2S^3. Il ne contenait pas d'oxyde. Sa décomposition se produit nettement à 1330° dans le vide. On observe la sulfuration des électrodes de cuivre, la formation de sulfure de carbone et une condensation de métal sur les parois du ballon de Pyrex. Le produit initial contenant pour un atome de chrôme 1^{at},35 de soufre ne perd encore que peu de ce métalloïde à 1400°. Après 3 h. à cette température dans le vide le produit contient en soufre 1^{at},04. Après 3 h. à 1500°, on a pour le même métalloïde 0,20.

A 1550° et par une chauffe rapide de 5 à 10 minutes on observe nettement la fusion du sulfure ; le corps fondu contient en soufre 1^{at},06. Les produits restant après chauffe sont en général nettement cristallisés. On retrouve le plus souvent des facettes nettement carrées et dans une chauffe rapide à 1800° nous avons obtenu une structure cellulaire.

Le composé ne renferme que très peu de carbone. Il ne dissout pas de graphite mais contient vers 1500° des traces de carbure.

L'action du vide et de la chaleur montre donc nettement une dissociation mais ne permet pas d'isoler à l'état de pureté des composés sulfurés du chrôme.

Les différentes expériences réalisées avec les sulfures de fer, manganèse et chrôme montrent que ces composés résistent mieux à l'action du carbone que les oxydes correspondants, même lorsqu'on opère dans un vide aussi poussé que possible.

Le sulfure de fer peut être complètement désulfuré à 1600°.

Le sulfure de manganèse MnS absolument irréductible par le charbon est un composé volatil dès 1375° et qui possède la propriété intéressante de dissoudre près de 15 0/0 de graphite sans se transformer aucunement.

Le sulfure de chrôme CrS fond à 1550° et se dissocie.

N° 22. — Remarque sur une note de MM. Bert et Dorier : Le phényl-propine et la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'amidure de sodium ; par M. BOURGUEL.

(18.1.1927.)

MM. Bert et Dorier (1) ont préparé, à nouveau, le phényl-propine vrai. Le carbure qu'ils ont obtenu possède bien le point d'ébullition de celui que j'avais eu entre les mains, mais sa densité et son indice sont légèrement supérieurs : $d_{20} = 0,899$; $n_D = 1,509$; j'avais mesuré : $d_{20} = 0,888$; $n_D^{20} = 1,502$ (2).

Ils expriment leurs craintes quant à la pureté de mon carbure; sans vouloir rien affirmer sur ce point, bien que l'analyse du phényl-propine faite en son temps ait donné des résultats parfaitement corrects, je dirai seulement que leurs hypothèses ne sont guère plausibles : 1° Une densité plus faible ne peut être due à la présence d'un excès de la matière première bromée, 2° l'amidure de sodium, convenablement employé, ne laisse jamais subsister d'halogène.

Que MM. Bert et Dorier me permettent, en outre, de leur faire remarquer que le phényl-propine est un corps remarquablement fragile, il s'oxyde et se polymérise avec une facilité extrême (3). J'en poursuis l'étude actuellement et ne puis encore faire état des résultats de cette étude. Mais si l'on compare sa densité, celle de M. Bert, par exemple, à celle du para-méthyl-phényl-propine vrai obtenu aussi par M. Bert, la densité de ce dernier carbure est notablement plus forte que celle du premier.

Phényl-propine $D_{14} = 0,905$; *p*-méthyl-phényl-propine $D_{14} = 0,958$.

Or, en série aromatique, chaque fois que l'on ajoute CH^3 au noyau, la densité diminue de 8 à 20 unités de la troisième décimale : Ex. : Benzène-toluène, éthyl-benzène, para-méthyl-éthyl-benzène, styrolène-*p*-méthyl-styrolène, phényl-acétylène, para-méthyl-phényl-acétylène, etc. Il est assez mystérieux que ce soit ici, et de beaucoup, le contraire. Tout ce que je puis dire pour le moment, c'est que j'ai obtenu récemment un troisième carbure, que le mode de synthèse me fait considérer, jusqu'à nouvel ordre, comme un phényl-propine vrai, ayant lui aussi le même point d'ébullition mais une densité très différente des deux précédentes : $D^{15} = 0,938$.

Remarque sur la préparation des carbures acétyléniques vrais par l'amidure de sodium.

Il est un point du mémoire de MM. Bert et Dorier sur lequel je voudrais attirer l'attention, car il serait de nature à enlever toute

(1) *Bull.*, t. 39, p. 1610.

(2) J'en possède encore un échantillon; au bout de quatre ans les constantes n'ont pas changé.

(3) L'action des antioxygènes est très efficace.

confiance dans la préparation des acétyléniques par l'amidure (4). J'ai affirmé (5) que, du premier coup, l'amidure donne purs les carbures acétyléniques vrais. Or, MM. Bert et Dorier, en appliquan la technique que j'ai indiquée, obtiennent des carbures impurs qu'ils doivent ensuite purifier par l'intermédiaire de la combinaison cuivreuse. Si cette complication était réellement utile elle enlèverait au traitement par l'amidure une partie de son intérêt; il n'en est pas ainsi; le mode opératoire proposé permet d'obtenir un corps pur. Cette technique n'ayant pas été décrite au *Bulletin* je la résumerai rapidement.

Dans le cas présent les matières premières, C^5H^5-CH^2-CH=$CHCl$ pour M. Bert, C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2 pour moi, bouillent à 90° et 95° sous 12 mm. On choisira comme milieu de réaction un pétrole dont le front de distillation soit environ 100° sous 12 mm. 2^{mol},5 d'amidure, pulvérisé à l'abri de l'humidité, sont mis en suspension dans ce pétrole et la réaction s'effectue à 120° en ajoutant, goutte à goutte, 1 mol. d'halogénure. L'excès d'amidure fixe le carbure acétylénique; ce qui permet, la réaction terminée, d'éliminer toutes les impuretés. Il suffit, en effet, avant de détruire par la glace la combinaison solide, de distiller avec colonne, le 1/5 du pétrole dans le vide. Tous les corps plus volatils passent en tête et en particulier l'excès de matière première, s'il en reste (6). Le carbure est mis ensuite en liberté; il est facile à isoler puisqu'il bout à 63° sous 12 mm. et qu'il reste automatiquement seul avant le pétrole; s'il y avait une impureté il faudrait qu'elle soit aussi fixée sur l'excès d'amidure.

Une remarque en passant; il se pourrait que la combinaison cuivreuse ne soit pas un bon moyen de purification. Qu'il me suffise de rappeler qu'avant le travail de M. Picon (7) en 1919, les points d'ébullition adoptés étaient : pour le butine vrai, 18° au lieu de 8°; pour le pentine, 48° au lieu de 40°; pour l'hexine, 80° au lieu de 72°. Ce palmarès n'est pas encourageant.

N° 23. — Sur la préparation du paradinitrobenzène par G. CHAPAS.

(3.1.1927.)

V. Vesely et K. Dvorák ont publié dans ce *Bulletin* (1) une étude sur le remplacement du groupe diazoïque par le groupe nitrogène. Ayant à préparer en vue de recherches sur sa solubilité, le *p*-dinitrobenzène, j'ai été amené à étudier la méthode de Vesely et Dvorák.

Je rappellerai tout d'abord que le *p*-dinitrobenzène peut s'obtenir par les méthodes suivantes :

(4) Cette remarque concerne aussi la note au *C. R.*, t. 181, p. 555.
(5) *Ann. Chim*, 1925, p. 191.
(6) L'expérience m'a montré, de cette façon, qu'il est bien rare que la réaction ne soit pas complète si l'amidure n'est pas altéré par l'humidité.
(7) PICON, Thèse de Doctorat, Paris, 1919.
(1) *Bull.*, 1921 (4), t. 31, p. 421.

a) Oxydation de la *p*-benzoquinonedioxime par l'acide nitrique fumant (Nietzki et Guiterman, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 430);

b) Oxydation du *p*-nitrosonitrobenzène par l'acide nitrique fumant (Bamberger et Hübner, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 3809);

c) Elimination du groupe NH^2 dans la 2.5-dinitraniline par traitement à l'alcool saturé de vapeurs nitreuses (Wender, *Lincei* [4], t. **5**, (I), p. 54; *Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 228);

d) Echange du groupe NH^2 contre le groupe NO^2 dans la *p*-nitraniline, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque (Meisenheimer et Patzig, *D. ch. G.*, t. **39**, p. 2526); ces auteurs indiquent que cette méthode est particulièrement recommandable pour l'obtention rapide de petites quantités de *p*-dinitrobenzène. Meisenheimer et Patzig diazotent la *p*-nitraniline en solution nitrique avec 5 à 6 molécules de NO^2Na, puis ils effectuent la substitution par le groupe NO^2 au moyen de l'oxyde cuivreux selon la méthode de Sandmeyer (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 1494), d'après leur mémoire, le rendement atteint 23 0/0.

Vesely et Dvoràk diazotent en solution sulfurique en employant de 5 à 20 molécules de NO^2Na, suivant la nature de l'amine. puis ils réalisent la transformation au moyen du cuivre réduit de Gattermann. De leur étude, ils concluent que les rendements obtenus sont sensiblement les mêmes dans les trois variantes suivantes de la méthode, caractérisées par le catalyseur de la décomposition du diazoïque: Oxyde cuivreux (Sandmeyer), sulfite double, SO^3Cu^2, SO^3Cu (Hantzsch et Blagden), cuivre réduit (Vesely et Dvorák) lorsqu'on opère dans des conditions analogues avec des quantités équivalentes des corps réagissants.

Sans faire intervenir le catalyseur, la transformation est représentée par les équations:

$$R\text{-}NH^3SO^4H + NO^2H \longrightarrow 2H^2O + R\text{-}\underset{\underset{N}{|||}}{N}\text{-}SO^4H$$

$$R\text{-}\underset{\underset{N}{|||}}{N}\text{-}SO^4H + NO^2Na \longrightarrow SO^4HNa + R\text{-}NO^2 + N^2$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

On délaie: *p*-nitraniline 13gr,8 (0,10 mol.) dans acide acétique crist. 28 cc.

On ajoute lentement: acide sulfurique 95 0/0 12 cc. (0,21 mol.).

La bouillie obtenue est blanc grisâtre; après refroidissement, on introduit: glace pulvérisée 100 gr.; en agitant la masse on abaisse instantanément sa température vers — 12°.

On verse alors: NO^2Na 16gr,6 (0,24 mol.), soit 34 cc. d'une solution aqueuse à 486 gr. par litre, de manière que la température ne dépasse pas 0°; le liquide qui tenait en suspension une partie de la base libérée du sulfate lors de l'introduction de la glace, s'éclaircit; on abandonne le produit pendant une heure; pendant ce temps, on refroidit fortement (— 12°) en entourant le récipient d'un mélange de glace et de sel. On verse ensuite lentement 146 cc. de la même solution de nitrite, soit: NO^2Na 71 gr. (1,03 mol.); il apparaît une

mousse abondante, de laquelle s'échappent quelques vapeurs nitreuses. La masse est ensuite versée rapidement sur 28 gr. de cuivre en poudre; on agite énergiquement; il se produit une vive effervescence avec un faible dégagement de vapeurs nitreuses; pour entraîner le liquide restant dans le récipient où s'est faite la diazotation, on emploie environ 100 cc. d'eau.

Quinze ou vingt heures plus tard, on chauffe lentement le liquide jusqu'à commencement d'ébullition, puis on ajoute avec précaution 140 cc. d'acide nitrique à 63 0/0. L'excès de nitrite est décomposé, le cuivre en excès ainsi que les sels basiques formés se dissolvent; à ce moment on a une solution limpide contenant en suspension les composés organiques; on amène son volume à 2 litres ou 2 litres 1/2 et on entraîne à la vapeur d'eau.

Le produit se condense en fines aiguilles légèrement verdâtres; un litre d'eau entraîne environ 2gr,2 de *p*-dinitrobenzène. Les distillats réunis sont essorés, les cristaux lavés à l'eau froide et séchés; on obtient ainsi: *p*-dinitrobenzène brut, 10gr,0 fondant entre 168°,4 et 172°; le rendement est donc de 59,5 0/0.

Observations.

1° La description précédente se rapporte à la meilleure opération, le rendement obtenu ne dépasse guère ceux d'autres opérations, — 56,0, 53,6, 57 0/0 — effectuées au cours de la mise au point;

2° Le mode opératoire est assez analogue à celui de Vesely et Dvoràk; il en diffère par l'introduction de la quantité nécessaire de nitrite de Na dans la solution du diazoïque avant de faire agir la poudre de cuivre; d'autre part, les concentrations des solutions de diazoïque et de nitrite sont sensiblement plus grandes que celles de Vesely et Dvoràk;

3° La séparation du dérivé nitré par entraînement à la vapeur est assez difficile à réaliser; dans nos premiers essais, le produit de la réaction, très chargé en sels de cuivre, moussait énormément pendant le chauffage et le *p*-dinitrobenzène obtenu était mélangé de sels basiques et avait une teinte verdâtre assez intense. C'est alors que j'ai eu l'idée de dissoudre tous les composés minéraux en acidifiant fortement le produit de la réaction par NO^3H; l'ébullition de la solution est alors très régulière et le composé entraîné, sensiblement plus blanc que dans les premiers essais. On pourrait attribuer la coloration verdâtre du *p*-dinitrobenzène brut à la présence de traces de *p*-nitrosonitrobenzène; ce composé cristallisé en aiguilles faiblement jaunes se dissout, en effet, en vert dans tous ses solvants, il est entraînable par la vapeur d'eau et s'oxyde par l'acide nitrique dilué en *p*-dinitrobenzène (2). D'ailleurs, ayant tenté de purifier le produit brut, fortement coloré, par un nouvel entraînement à la vapeur, j'ai observé qu'il passait parfaitement blanc si l'on ajoutait de petites quantités de permanganate de K au liquide tenant en suspension le produit;

(2) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, vol. V, p. 257.

4° En comparant le rendement obtenu dans ces essais à celui de la préparation du *p*-bromonitrobenzène par Vesely et Dvorák, on voit qu'il est sensiblement du même ordre. Quoique ces savants préfèrent pour sa commodité leur mode opératoire à celui de Hantzsch et Blagden (emploi de SO^3Cu^2, SO^3Cu), le rendement fourni par ce dernier procédé est nettement plus élévé (70,6 au lieu de 61,4 0/0) pour la préparation du *p*-bromonitrobenzène. J'attribuerais cet avantage du procédé de Hantzsch et Blagden au fait d'opérer en milieu réducteur, dans cette idée j'ai tenté d'effectuer la transformation du diazoïque de la *p*-nitraniline en dérivé nitré sous une atmosphère *non oxydante* de gaz carbonique ; mais je n'ai pas observé une amélioration nette du rendement

Conclusion.

Les méthodes de Sandmeyer et Gattermann qui permettent de substituer de nombreux radicaux au groupe NH^2 sont très intéressantes par leur simplicité et par la possibilité qu'elles offrent d'introduire par voie indirecte certains substituants dans les noyaux ; mais la transformation n'est jamais quantitative et il conviendrait, sinon d'améliorer les rendements jusqu'à la valeur théorique, tout au moins de découvrir dans chaque cas les réactions secondaires qui concurrencent la transformation cherchée.

(Laboratoire de Chimie de la Faculté catholique
des Sciences de Lyon).

N° 24. — Sur l'oxydation à froid des matières colorantes en milieu acide, en vue de leur décoloration, par l'hypochlorite de soude; par A. SEYEWETZ et E. CHAIX.

(30.12.1926.)

a) **Oxydation des nitrophénols et des amines nitrées.**

Les oxydants et les réducteurs sont utilisés dans l'industrie de la teinture et de l'impression pour détruire les matières colorantes fixées sur les fibres. Si les réactions engendrées par les réducteurs sont simples et se bornent à la fixation d'hydrogène en donnant, soit une leucobase, soit un produit de réduction plus avancé, celles que fournissent les oxydants sont très complexes.

Aussi, l'action de ces derniers agents sur les matières colorantes a-t-elle été peu étudiée et les travaux sur la question se bornent-ils à quelques cas particuliers.

Dans le présent travail, nous avons entrepris l'examen systématique des produits qui prennent naissance dans la décoloration des matières colorantes par oxydation à froid avec les hypochlorites alcalins et avons cherché à en déduire la relation qui existe entre ces produits d'oxydation et la constitution du colorant.

A. Action des hypochlorites alcalins sur les phénols et amines nitrés.

Nous nous sommes proposé d'étudier les produits de l'oxydation des phénols, amines et amino-phénols nitrés suivants :

Para et orthonitrophénol.
Dinitrophénol (1, 2, 4).
Trinitrophénol (1, 2, 4, 6).
Dinitro-α-naphtol (1, 2, 4) (jaune de Martius).
Dinitro-α-naphtol sulfonique (1, 2, 4, 7) ou (jaune naphtol S).
Ortho, méta et paranitraniline.
Dinitraniline.
Trinitraniline.
Di, tétra et hexanitrodiphénylamine.
Ortho-aminophénol dinitré (1, 2, 4, 6) ou acide picramique.

Mode opératoire. — Nous avons fait réagir peu à peu une solution titrée d'hypochlorite de soude (marquant 28° chlorométriques) sur les dérivés en fine suspension dans l'eau chlorhydrique en opérant à une température comprise entre 15° et 20°.

Les nitrophénols sont dissous à saturation dans l'eau bouillante, puis la solution est brusquement refroidie à la température ordinaire, par addition de glace et on trouble la cristallisation par agitation rapide.

On ajoute alors un volume d'acide chlorhydrique correspondant à une quantité déterminée d'hypochlorite, qu'on renouvelle dès que cette quantité a été utilisée.

L'hypochlorite est coulé ensuite lentement dans le dérivé nitré en assurant, par une agitation mécanique énergique, le contact de l'hypochlorite avec la suspension du dérivé nitré et en refroidissant éventuellement le mélange pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 20°.

L'addition d'hypochlorite est prolongée tant que cet oxydant est absorbé; on en ajoute finalement un petit excès pour avoir une odeur persistante d'acide hypochloreux.

Paranitrophénol-1.4.

Kollrepp (1) a étudié l'action de l'hypochlorite sur le para-nitrophénol dans le but de préparer ses dérivés chlorés, mais non au point de vue de son action oxydante. Il a obtenu le dérivé monochloré-1.4.2 fondant à 110° et le dérivé dichloré-(1.4.2.6) fondant à 125°.

En faisant agir l'hypochlorite de soude sur le paranitrophénol dans les conditions que nous avons indiquées ci-dessus, le dérivé nitré étant en suspension dans l'eau acide, nous avons isolé au début de la réaction les produits chlorés obtenus par Kollrepp.

Le produit en suspension qui est d'abord jaune devient peu à peu blanc, ce qui correspond à sa transformation en dérivé chloré, puis le précipité se dissout peu à peu et on perçoit alors l'odeur caractéristique de la chloropicrine en même temps qu'il y a dégagement d'acide carbonique.

(1) Kollrepp, *Annalen der Chemie*, 1886, t. 234, p. 2.

Lorsqu'il y a excès persistant d'hypochlorite, on obtient finalement un produit goudronneux surnageant un liquide incolore, dans lequel on peut caractériser la présence d'acide nitrique.

Le produit goudronneux, soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, donne un liquide incolore, chloré et nitré, bouillant à 111°, que nous avons identifié avec la chloropicrine. L'eau d'entraînement contient quelques aiguilles de *p*-nitrophénol-*o*-dichloré.

Le résidu de l'entraînement est formé en majeure partie de *p*-nitrophénol-o-dichloré qu'on élimine par traitement avec une solution très diluée de carbonate de soude et d'une petite quantité d'un corps jaune, chloré, non azoté, d'odeur quinonique, insoluble dans l'eau et les acides, ayant des propriétés oxydantes et que nous avons identifié avec le chloranile.

En résumé, nous avons donc les réactions suivantes :

OH / NO² — *p*-Nitrophénol → OH, Cl / NO² — *p*-Nitrophénol *o*-chloré ; OH, Cl, Cl / NO² — *p*-Nitrophénol *o*-dichloré

→ $CCl^3NO^2 + CO^2$ réaction principale
Chloropicrine

→ O, Cl, Cl, Cl, Cl, O $+ NO^3H$
Chloranile

Orthonitrophénol.

L'orthonitrophénol placé dans les mêmes conditions que le *p*-nitrophénol ne réagit que très lentement. Dès le début de la réaction, il se fait des gouttelettes huileuses sans qu'on perçoive d'ailleurs l'odeur de chloropicrine.

La solution éthérée de cette huile donne par évaporation fractionnée d'abord de l'*o*-nitrophénol fondant à 44°, puis des cristaux qui recristallisés fondent à 120° ; c'est un phénol nitré et chloré, que nous avons identifié avec l'o-nitrophénol dichloré-1.2.4.6.

Malgré un défaut d'hypochlorite nous n'avons pu obtenir de dérivé monochloré.

Par une agitation violente, la réaction se poursuit très lentement et il y a transformation presque totale en dérivé dichloré. Cette transformation est accompagnée d'un faible dégagement d'acide carbonique et de la production d'une petite quantité de chloropicrine.

En prolongeant l'addition d'hypochlorite, le dérivé dichloré se transforme en une huile qui se dépose contre les parois du récipient. Même après 24 heures, en présence d'un fort excès d'hypo-

chlorite, on retrouve encore une notable proportion de nitrophénol dichloré ainsi qu'une faible quantité de nitrophénol non oxydé, ni chloré.

Nous avons reconnu que cette huile est constituée en majeure partie par de la chloropicrine séparable par entraînement à la vapeur d'eau. Le liquide aqueux contient un peu d'acide nitrique.

La réaction de l'acide hypochloreux à froid sur l'*o*-nitrophénol est une réaction excessivement lente qui donne naissance aux composés suivants :

OH, NO^2 → OH, Cl, NO^2, Cl → $CO^2 + CCl^3NO^2$; $CO^2 + NO^2H$

o-Nitrophénol — Dichloronitrophénol

Dinitrophénol-1.2.4.

Le dinitrophénol-1.2.4 en suspension dans l'eau chlorhydrique donne par addition d'hypochlorite alcalin un dégagement immédiat et abondant d'acide carbonique et en même temps l'odeur de chloropicrine apparaît.

La couleur jaune du dinitrophénol disparaît peu à peu au fur et à mesure de l'addition d'eau de Javel et, lorsque le produit en suspension est devenu blanc, son point de fusion après purification est de 96°. Nous l'avons identifié avec le dinitrophénol chloré-1.2.4.6.

Jusqu'à ce moment, il n'y a pas trace d'acide nitrique dans la liqueur.

En poursuivant l'addition d'hypochlorite de soude le précipité blanc se dissout peu à peu avec un abondant dégagement d'acide carbonique et formation de gouttelettes huileuses.

Quand on a un excès persistant d'hypochlorite alcalin, on obtient finalement de l'acide carbonique, un liquide aqueux et une huile.

Le liquide aqueux contient de l'acide nitrique, mais aucun produit organique. L'huile entraînée à la vapeur d'eau donne de la chloropicrine et quelques cristaux d'un produit jaune que nous avons identifié avec le chloranile.

On a donc les produits de transformation suivants :

OH, NO^2, NO^2 → OH, Cl, NO^2, NO^2 → $CO^2 + CCl^3NO^2$ réaction principale ; → $CO^2 + NO^3H$; → O, Cl, Cl, Cl, Cl, O

Dinitrophénol — Dinitrophénol *o*-chloré — Chloranile

Trinitrophénol-1.2.4.6 (acide picrique).

L'action des hypochlorites sur l'acide picrique a déjà été employée par Hofmann (2), Cossa (3) et Stenhouse (4), mais uniquement pour la préparation de la chloropicrine.

Ces auteurs soumettaient le trinitrophénol en suspension dans l'eau, sans addition d'acide, à l'action d'une solution concentrée de chlorure de chaux en laissant la température s'élever vers 40°.

Si l'on fait agir, sur l'acide picrique en suspension dans l'eau chlorhydrique, l'hypochlorite de soude dans les conditions que nous avons indiquées précédemment, on observe, dès le début de l'addition d'hypochlorite, l'odeur caractéristique de chloropicrine et un dégagement de CO^2. Mais l'hypochlorite n'est absorbé que très lentement et le dégagement gazeux n'est pas en proportion de l'eau de Javel ajoutée.

Au cours de l'addition, le produit solide en suspension se transforme peu à peu, en un brai rougeâtre.

Après addition d'un excès d'hypochlorite, le liquide reste faiblement coloré en jaune, même au bout de 24 heures. On obtient finalement une solution, un brai et de l'acide carbonique.

Le liquide aqueux ne contient ni acide nitrique, ni produit organique.

Le brai, lavé à l'eau pour enlever la faible quantité d'acide picrique n'ayant pas réagi, donne par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée de la chloropicrine et un résidu solide brun.

Ce résidu, épuisé avec une solution diluée et froide de carbonate de soude, se dissout partiellement en donnant une solution jaune qui, traitée par un acide, précipite une petite quantité d'acide picrique. La partie insoluble dans le carbonate de soude a été identifiée avec le chlorure de picryle (point de fusion 85° formation de trinitraniline avec CO^3Am^2). L'acide picrique isolé après l'entraînement à la vapeur d'eau surchauffée provient vraisemblablement de l'hydrolyse d'une partie du chlorure de picryle.

Il y a donc chloruration d'une partie du produit par remplacement de l'hydroxyle phénolique par Cl sans destruction du noyau.

Puisque l'élévation de température favorise la production de chloropicrine, nous avons supposé qu'en refroidissant vers 0° on augmenterait la proportion de chlorure de picryle formé, mais, à cette température, l'hypochlorite n'agit pratiquement plus sur l'acide picrique.

Enfin il nous a paru intéressant de voir si la formation de chlorure de picryle était un stade intermédiaire entre l'acide picrique et la production de chloropicrine.

Or, le chlorure de picryle mis en suspension dans l'eau acide n'est pas attaqué par l'hypochlorite de soude à la température ordinaire.

(2) Hofmann, *Annalen der Chemie*, t. 139, p. 111.
(3) Cossa, *J.*, 1872, p. 298.
(4) Stenhouse, *Annalen der Chemie*, t. 66, p. 241.

Il se produit vraisemblablement les 2 réactions suivantes qui sont du reste très lentes à la température ordinaire :

OH
NO^2 NO^2
NO^2
Trinitrophénol

→ oxydation → $CCl^3NO^2 + CO^2$ (réaction principale)

→ chloruration →

Cl
NO^2 NO^2
NO^2
Chlorure de picryle

(réaction secondaire)

Dinitro-2.4-α-naphtol (Jaune de Martius).

L'action des oxydants sur le dinitro-α-naphtol conduit à des résultats très différents suivant la nature de l'oxydant employé. Bernsthen et Semper (5) ont obtenu de l'*acide juglonique* (1 hydroxy-2.4-dinitro-5-6-dicarboxylbenzène), en employant l'acide nitrique dilué vers 40°. L'action à chaud du mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique permit à Graebe (6) d'obtenir une dichloro-α-naphtoquinone (O, Cl, Cl, O, 1.2.3.4) et à Plagemann (7) d'isoler un peu de monochloro-α-naphtoquinone (O, Cl, O, 1.2.4).

Le dinitro-α-naphtol étant totalement insoluble en milieu acide et, d'autre part, l'eau de Javel n'agissant que très lentement à la température ordinaire, pour faciliter le contact entre l'oxydant et le dérivé nitré, nous avons dissous ce dernier dans le chloroforme et nous avons émulsionné ce dernier dans l'eau chlorhydrique.

L'addition d'hypochlorite alcalin fait virer peu à peu la couleur de la couche chloroformique du jaune au brun noir et il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses.

L'absorption de l'hypochlorite est très lente et, quand l'excès d'eau de Javel est persistant, on obtient finalement un liquide chloroformique rouge et un liquide aqueux jaune renfermant de l'acide nitrique.

Le liquide chloroformique évaporé à chaud laisse une huile rougeâtre qui, par lavage à l'eau faiblement alcaline, puis à l'eau seule, donne une solution où l'on peut caractériser l'acide oxalique et l'acide phtalique.

L'huile rougeâtre après avoir été dissoute dans l'alcool et précipitée par l'eau fournit un produit pâteux jaune brun qui nous a fourni par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, des aiguilles jaune pâle; celles-ci recristallisées dans l'alcool chaud, fondent à 117°. Cette substance qui ne renferme pas d'azote et qui possède une odeur quinonique a été identifiée avec l'*α-naphtoquinone monochlorée*.

L'oxydation à froid du jaune de Martius en milieu chlorhydrique donne donc les composés suivants :

(5) Bernsthen et Semper, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 168.
(6) Graebe, *Annalen der Chemie*, t. **149**, p. 3.
(7) Plagemann, *D. ch. G.*, t. **15**, p. 485.

Dinitro-α-naphtol (OH, NO^2, NO^2) → α-Naphtoquinone 2-chlorée (O, Cl, O) → Acide phtalique (CO^2H, CO^2H) + $C^2O^4H^2$ Acide oxalique

Dinitro-α-naphtol sulfonique (Jaune naphtol-S).

Ce colorant nitré étant le plus important du groupe nous avons étudié son oxydation d'une façon plus complète que celle des dérivés précédents.

L'hypochlorite de soude a été ajouté peu à peu dans sa suspension aqueuse acide comme pour l'acide picrique.

Dès le début de l'addition, il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique et l'odeur de chloropicrine apparaît. Le produit en suspension se dissout peu à peu et lorsqu'il y a excès persistant d'acide hypochloreux on obtient un liquide limpide et une huile brunâtre.

Cette huile, purifiée par distillation, bout à 111°, est chloronitrée, c'est de la chloropicrine.

La liqueur aqueuse contient de l'acide nitrique que nous avons titré par réduction à l'état d'ammoniaque.

Le reste de cette liqueur concentré dans le vide, donne après séparation à chaud des dépôts de chlorure de sodium, un résidu solide riche en produits organiques qui, épuisé à l'alcool, fournit une liqueur visqueuse contenant peu de chlorure de sodium, que l'on élimine totalement en reprenant le résidu par l'alcool absolu.

On obtient ainsi un produit acide qui chauffé perd de l'eau vers 120°. puis CO^2 ; soluble dans les alcalis, contenant du soufre sulfonique. Nous avons purifié ce produit en préparant son sel d'argent. Le dosage du soufre et de l'argent dans ce composé correspond à la composition d'un acide phtalique sulfonique.

Trouvé : Soufre 0/0, 8,67 ; argent 0/0, 30,05. — Calculé pour $C^6H^3(CO^2H)^2SO^3Ag$: S 0/0, 9,09 ; Ag 0/0, 30,4.

Si la réaction est la suivante :

Dinitro-α-naphtol sulfonique (SO^3Na, OH, NO^2, NO^2) → Acide *o*-phtalique sulfonique (SO^3Na, CO^2H, CO^2H)

$+ CCl^3NO^2 + CO^2 + NO^3H$
Chloropicrine

on aura en partant de 100 gr. de jaune naphtol S :

	Calculé	Trouvé
CO^2	10,6	14,8
CCl^3NO^2	38	17
NO^3H	15	20,6

on obtient donc un défaut de chloropicrine, un excès de CO^2 et d'acide nitrique, ce qui semble prouver que le carbone en 2 qui fournit la chloropicrine a été brûlé en partie. En effet, il y a 4gr,2 d'acide carbonique en excès ce qui correspond à 39,5 0/0 du carbone-2 brûlé, et d'autre part le poids de chloropicrine manquant correspond à 52 0/0.

Il y a donc vraisemblablement 40 à 50 0/0 du carbone-2 qui est brûlé avec formation de CO^2 et d'acide nitrique.

Il nous a paru intéressant de contrôler cette réaction par titrage de la quantité du chlore absorbé et nous avons opéré sur du jaune naphtol S purifié par cristallisation troublée et dont nous avons vérifié la pureté par dosage du soufre.

Trouvé : Soufre 0/0, 7,76. — Calculé pour $C^{10}H^4ONa(NO^2)^2SO^3Na$, 3Aq : Soufre 0/0, 7,86.

Influence de la durée de réaction. — L'absorption du chlore est rapide et elle est terminée dès les 10 premières minutes.

Influence de la concentration. — La proportion de chlore absorbée n'est constante que lorsqu'on a un fort excès de réactif; mais dans ce cas, on a une quantité bien définie d'hypochlorite qui entre en réaction; elle paraît correspondre sensiblement pour une molécule de jaune naphtol S, à 14 molécules de chlore.

Or la réaction :

[Formule développée : noyau naphtalénique portant OH, NO^2, NO^2 et SO^3Na] → [noyau benzénique portant SO^2Na, CO^2H, CO^2H]

$$+ CCl^3NO^2 + CO^2 + NO^3H$$

demande 5 atomes 1/2 d'oxygène et 3 atomes de chlore.

On peut donc écrire comme suit l'équation probable de la réaction :

$$C^{10}H^4O^8N^2SNa^2,3Aq + 14Cl + 6H^2O$$

$$= C^6H^3\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\SO^3Na\end{cases} + NO^3H + CO^2 + CCl^3NO^2 + 9HCl + 2NaCl$$

Amines nitrées.

Paranitraniline. — La paranitraniline en suspension dans l'eau chlorhydrique, soumise à l'action de l'hypochlorite de soude à froid dans les mêmes conditions que les nitrophénols, ne nous a pas donné de produits d'oxydation, mais des dérivés chlorés analogues à ceux qui se forment dans l'emploi des divers procédés de chloruration de la *p*-nitraniline indiqués par Körner (8), Witt (9), Cassella (10), Flursheim (11) et Leulier (12). Ces auteurs ont employé

(8) Körner, *Jahres Berichte*, 1875, p. 328.
(9) Witt, *D. ch. C.*, t. 8, p. 143.
(10) Cassella, *Central blatt*, 1900, t. 2, p. 860.
(11) Flursheim, *Chemical Soc.*, 1908, t. 93, p. 1772, 1775.
(12) Leulier, *Thèse.*

le chlore, le chlorate de potasse ou l'eau oxygénée et l'acide chlorhydrique en opérant, soit dans l'acide chlorhydrique, soit dans un mélange d'acide chlorhydrique et acétique.

En suivant la marche progressive de la réaction, on constate d'abord la formation de la chloro-2-paranitraniline puis de la 2.6-dichloroparanitraniline que nous avons identifiés par leurs propriétés.

NH² — NO² (Paranitraniline) → NH², Cl — NO² (2-Chlorparanitraniline) → NH², Cl, Cl — NO² (2.6-Dichlorparanitraniline)

Paranitraniline 2-Chlorparanitraniline 2.6-Dichlorparanitraniline

Orthonitraniline. — Avec l'orthonitraniline l'absorption de l'acide hypochloreux est plus rapide qu'avec le dérivé para, mais il ne se forme pas plus qu'avec ce dernier de produit d'oxydation, il y a seulement chloruration.

Toutefois, en suivant la marche progressive de la réaction, on ne peut isoler comme avec le dérivé para le dérivé mono-chloré, phénomène que nous avions déjà observé dans le cas de l'*o*-nitrophénol.

On obtient ainsi de la 4-6-dichloro-*o*-nitraniline :

NH², NO² (o-Nitraniline) → NH², Cl, NO², Cl (4.6-Dichloro-o-nitraniline)

o-Nitraniline 4.6-Dichloro-*o*-nitraniline.

Métanitraniline. — Avec la métanitraniline, l'absorption de l'acide hypochloreux est très rapide, la température s'élève et il est nécessaire d'opérer en milieu dilué et de refroidir la solution par addition de glace pour que la température ne dépasse pas 20°.

Il y a également chloruration comme avec les isomères précédents et nous n'avons constaté aucune formation d'acide carbonique et de chloropicrine comme dans le cas des nitrophénols.

Nous avons obtenu un mélange de divers dérivés chlorés (13) dont nous n'avons pas pu jusqu'ici identifier les constituants.

Dinitraniline. — La dinitraniline qui est peu soluble en milieu acide absorbe lentement l'acide hypochloreux et quand on en a un excès persistant, on obtient un dérivé aminé, nitré et chloré, fondant à 145-146°. Celui-ci, diazoté, nous a fourni, en décomposant le diazoïque par chauffage, d'une part en milieu aqueux et sulfurique, du *dinitrophénol-o-chloré*, fondant à 96°, et d'autre part en milieu alcoolique du *dinitrochlorobenzène*.

La dinitraniline se chlore comme les amines mononitrées et nous n'avons constaté au cours de l'opération aucune formation de chloropicrine, ni aucun dégagement d'acide carbonique.

La *trinitro-(2.4.6)-aniline* ne donne lieu à aucune action, il en est

(13) Koerner et Contardi, *Bull. Soc. chim.*, 1910, p. 442, et 1913, p. 1170.

de même pour les dérivés nitrés de la diphénylamine : *di*, *tétra* et *hexanitrodiphénylamine*.

Acide picramique. — Nous avons enfin examiné si l'introduction d'un groupement aminé dans un nitrophénol augmente sa stabilité vis-à-vis de l'action oxydante de l'acide hypochloreux.

L'*acide picramique*, dérivé dinitré de l'*o*-aminophénol, ne se comporte pas comme l'acide picrique et résiste à l'action de l'acide hypochloreux, il ne donne ni produit d'oxydation, ni dérivé chloré.

Conclusions.

Les essais précédents nous ont conduits aux conclusions suivantes :

a) Les phénols ou naphtols nitrés sont d'abord chlorés puis oxydés. Dans le cas des phénols nitrés, l'acide hypochloreux agit comme chlorurant toutes les fois qu'il y a une position méta libre par rapport à un groupement NO^2, puis il y a destruction du noyau avec formation d'acide carbonique, chloropicrine et acide nitrique qui sont les termes finaux de l'oxydation.

Dans le cas particulier de l'acide picrique, où l'OH phénolique est très mobile et où toutes les positions méta sont occupées, la réaction principale conduit à la formation de chloropicrine et d'acide carbonique et une partie du dérivé nitré donne naissance à du chlorure de picryle.

b) La présence d'un groupement nitré en para dans le phénol semble favoriser la formation de chloroquinones.

Cette réaction est particulièrement nette dans le cas du dinitro-α-naphtol.

c) Les amines nitrées se chlorent sans oxydation ultérieure. Le groupement NH^2 dans ce cas, résiste donc mieux à l'oxydation que le groupement phénolique.

L'exemple le plus net est fourni par l'acide picramique (dinitro-*o*-aminophénol) qui ne donne lieu à aucune réaction alors que le dinitrophénol et l'acide picrique sont oxydés.

(École de Chimie industrielle de Lyon).

N° 25. — La constitution du diazo de l'acide 1.2-amido-naphtol-4-sulfonique ; par MM. BATTEGAY et J. SCHMIDT.

(14.1.1927.)

La diazotation de l'acide 1.2-amidonaphtol-4-sulfonique (ac. Böniger) est facilement réalisable en présence d'un sel cuivrique, d'après les indications de Sandmeyer (1). Elle conduit au diazo de l'ac. Böniger que l'on peut séparer p. ex. avec de l'ac. HCl conc. On obtient dans ces conditions le diazo sous forme d'un précipité jaunâtre qui est, il est vrai, assez difficile à filtrer. Celui-ci constitue après dessiccation une poudre jaune. Projetée dans l'ac. H^2SO^4 conc., elle dégage abondamment du gaz chlorhydrique. Il s'agit

(1) Brevet français 349984 du 14.6.1904, Fdl. t. 8, p. 673.

sans doute d'un chlorhydrate qui est d'ailleurs assez soluble dans l'eau. Lorsque nous employons, par contre, pour la séparation un acide HCl moins concentré (2), le composé diazoïque est précipité à l'état de cristaux jaunes bien développés, facilement filtrables et peu solubles dans l'eau froide. Ils sont exempts de chlore anionique et on peut les recristalliser sans décomposition appréciable, dans l'eau chaude. Leur solution aqueuse est nettement *acide* vis-à-vis du tournesol ou du congo.

L'absence du chlore anionique dans le composé diazoïque en question, permet de le comparer aux diazophénols (3) obtenus dans l'action des bases sur les sels des o- et *p*-diazophénols. Nous pouvons, par conséquent, lui assigner par analogie avec eux, des formules de constitution similaires, soit les formules I, II et III :

N=N — O — SO^3H (I)

N≡N — O — SO^3H (II)

N^2 — =O — SO^3H (III)

Ces trois formules cadrent en outre parfaitement avec sa nature franchement acide. L'absence du chlore anionique permet d'autre part d'envisager l'hypothèse d'une 4e formule. Elle est basée sur la présence du groupe sulfonique et se rapporte à la structure bétaïnique présentée p. ex. par le diazo de l'acide sulfanilique. Le diazo de l'ac. Böniger répondrait à la formule IV et serait de ce fait un sulfonate interne d'oxynaphtyldiazonium :

N≡N — O — OH — SO^2 (IV)

Cette dernière conception est cependant en contradiction avec la nature franchement acide du composé diazoïque, à moins de l'attribuer à la fonction phénolique.

La structure d'un sulfonate bétaïnique devient toutefois impossible, en considérant le diazo de l'ac. Böniger précipité de la même liqueur de diazotation, à l'aide de NaCl, $MgSO^4$ ou $ZnSO^4$. On obtient alors un diazo *neutre*. Il constitue des sels bien définis de Na, Mg ou Zn qui sont également de beaux cristaux jaunes, solu-

(2) 2/3 de la quantité indiquée dans le brevet précité.

(3) HANTZCH et REDDELIEN, *Die Diazoverbindungen*, Verlag Springer, 1921, p. 60.

bles dans l'eau et doués des propriétés essentielles du diazo *acide*. Ces sels sont évidemment les diazooxynaphtylsulfonates métalliques correspondants, et nous ne pouvons les représenter que par les formules I, II ou III, où la fonction SO^3H est salifiée.

La formule III répond au type quinonediazide préconisé par L. Wolff (4) qui l'a opposée aux formules I et II, la première émise en son temps par Bamberger (5) et la seconde par Hantzsch et Davidson (6). En adoptant la formule III, on considère p. ex. les *o*- et *p*-diazophénols ($C^6H^4.N^2.O$) comme des *o*- ou *p*-benzoquinones, où le groupe diazoïque (N^2) se substitue à un atome d'oxygène.

Cette considération qui a été appuyée depuis, également par par Hantzsch et Reddelien (7), suppose une analogie entre les diazo phénols et les qumones. Elle s'est trouvée justifiée, entre autre, par la coloration.

L'assimilation des diazophénols aux quinones se heurte cependant à des difficultés dès qu'on essaye de l'appliquer aux diazonaphtols. L'un de nous (8) a démontré l'impossibilité théorique de formuler ainsi p. ex. le diazonaphtol qui dérive de l'acide J (2.5-amidonaphtol-7-sulfonique), en le considérant comme dérivé d'une soi-disant 2.5-naphtoquinonediazide. Celle-ci ne peut être conçue schématiquement qu'en envisageant une valence pontale invraisemblable. Le diazo de l'ac. J malgré sa coloration jaune a été considéré, pour cette raison et en vertu de sa nature neutre, comme sulfonate interne du 2.5-oxynaphtyldiazonium :

O
SO^2— —N≡N
OH

La notation structurale habituelle d'une naphtoquinonediazide limite le nombre des représentants théoriquement possible, à ceux qui répondent aux naphtoquinones 1.2, 1.4, 2.3, 1.5, 1.7, et 2.6. Le diazo de l'ac. Böniger pourrait, de ce fait, être considéré comme quinonediazide, et l'argument précité de la coloration cadrerait de nouveau parfaitement avec cette conception.

Elle est cependant très discutable en appréciant l'inertie du diazo en question, vis-à-vis d'une solution d'iodure de potassium. Celle-ci ne sépare pas trace d'iode, ni en milieu neutre, ni en milieu acide et ne colore pas par conséquent le CS^2 que l'on ajoute pour son extraction.

Un diazo de la nature d'une naphtoquinodiazide que l'on assimile à la β-naphtoquinone ne peut être, à notre avis, dépourvu à ce point du pouvoir oxydant.

Nous croyons devoir rejeter par conséquent la formule III.

(4) *Ann.*, t. **312**, p. 126.
(5) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 837 Anmerk.
(6) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1522.
(7) *Die Diazoverbindungen*, Verlag Springer, 1921.
(8) M. Battegay et A. Wolff, *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. 33, p. 1400.

La formule II ne nous paraît également pas admissible en y considérant la nature fortement acide du groupe SO^3H et le caractère fortement basique du radical hydrate de diazonium. La présence simultanée de ces deux groupes dans la molécule exigerait une salification qui se produirait sans aucun doute sous forme bétaïnique, et celle-ci a déjà dû être écartée plus haut.

Il ne reste dans ces conditions que le schéma I pour formuler la structure du diazo de l'ac. Böniger. Cette structure cadre en outre avantageusement avec les propriétés particulières d'un composé cuivrique que nous avons réussi à séparer. On l'obtient en abandonnant à elle-même la liqueur de diazotation de l'ac. Böniger sans ajouter de l'acide HCl. Le composé cuivrique se dépose au bout de 24 h. sous forme de beaux cristaux brunâtres à reflet métallique. Il est relativement soluble dans l'eau et copule normalement p. ex. avec du β-naphtolate de soude. Le Cu s'y trouve analytiquement masqué. L'ammoniaque donne une solution jaunâtre, la soude caustique ne produit pas de précipité. Contrairement aux sels de Na, Mg et Zn précités, le composé cuivrique est de nature franchement *acide* et dispose par conséquent du groupe SO^3H non salifié. L'analyse répond à la formule globale $(C^{10}H^7O^5N^2S)^2Cu + 6H^2O$ dont la structure est de ce fait complexe. Elle trouve une expression appropriée dans l'une des deux formules VI ou VII basées sur la conception du schéma I.

N = N — OH
Cu ½
— O
SO³H
(VI)

N = N
O
Cu ½
— OH
SO³H
(VII)

Analyses. — Subst., 0gr,1913 ; azote, 14cc,4 ; T 19° ; P = 744 mm. soit N 0/0, 8,5. — Subst., 0gr,1120 ; azote, 8cc,12 ; T 19°,5 ; P = 748 mm., soit N 0/0, 8,17. — Calculé pour $C^{10}H^7O^5N^2S)^2Cu + 6H^2O = 705,7$: N 0/0, 7,94. — Subst., 0gr,4526 ; CuO, 0gr,0572, soit Cu 0/0, 10,04. — Subst., 0gr,4236 ; CuO, 0gr,0509, soit Cu 0/0, 9,4. — Calculé : Cu 0/0, 8,99. — Subst., 0gr,2152 ; H^2O, 0gr,0336, soit H^2O 0/0, 15,64. — Calculé : H^2O 0/0, 15,3,

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 26. — Sur l'hydrogénation de la xanthone et du xanthène; par MM. V. IPATIEF et N. ORLOF.

(5.12.1926.)

Les recherches d'Ipatief (1) ont montré la facilité de réduction des cétones aromatiques et des carbures correspondants. Ipatief, conjointement avec Filippof (2), a montré que l'éther phénylique.

(1) V. Ipatief, *D. ch. G.*, t. 41.
(2) *Journ. soc. phys. chim. R.*, 1908, t. 500.

par hydrogénation sous pression, donne principalement du cyclohexane et du cyclohexanol, accompagnés de petites quantités d'un produit d'une réaction secondaire.

Ainsi dans cette hydrogénation a lieu la rupture de la molécule à l'endroit de la liaison de l'oxygène. Cette propriété de la liaison éthérique, comme nous l'avons montré précédemment (3), se conserve dans des combinaisons telles que l'oxyde de diphénylène, dans lesquelles, en même temps que la liaison de deux anneaux benzéniques par l'oxygène, il existe encore en position ortho une liaison directe de ces deux anneaux qui se conserve même après l'hydrogénation; le produit est par conséquent dans un tel cas le *o*-cyclohexylcyclohexanol.

Ces observations nous ont incités à étudier l'hydrogénation d'un produit où il y a en même temps un oxygène éthérique et un carbonyle qui unissent deux anneaux benzéniques, l'ensemble formant un cycle hétérogène à six chaînons.

Un tel composé facilement accessible est la xanthone :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

Les expériences instituées avec ce corps ont montré que l'hydrogénation sous forte pression se fait en deux phases nettement différentes :

CO — O → CH^2 — O →

$$CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH\text{-}CH^2\text{-}CH \left\langle \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2 \\ CH\text{-}CH^2 \\ | \\ OH \end{matrix} \right\rangle CH^2 \rightarrow$$

$$CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH\text{-}CH^2\text{-}CH \left\langle \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} \right\rangle CH^2$$

1° D'abord le groupe carbonyle est réduit en groupe méthylénique et il se forme du xanthène; 2° ensuite les anneaux benzéniques s'hydrogènent, ce qui s'accompagne de l'ouverture de l'anneau par rupture de la liaison formée par l'oxygène et de la formation d'un alcool, l'*oxydicyclohexylméthane*. Si dans cette hydrogénation on maintient la température trop élevée ou si l'on opère en présence d'*alumine*, l'alcool semble former un hydrocarbure non saturé (par enlèvement de H^2O), qui jusqu'ici n'a pas été isolé. Ce carbure s'hydrogène ensuite en dicyclohexylméthane. Nos premières expériences d'hydrogénation de la xanthone furent faites en employant comme catalyseur l'*oxyde de nickel*. Alors, après la réaction, on

(3) IPATIEF et ORLOF, *Bull.*, 1925, t. 181, p. 793-795.

obtient un mélange de *xanthène*, de *1-oxydicyclohexylméthane* et de *dicyclohexylméthane*; la quantité de xanthène est d'autant plus grande que la température d'hydrogénation est plus basse, et à 212° c'est le xanthène qui est le produit principal. Mais pour limiter complètement la réaction de réduction du carbonyle et empêcher les transformations ultérieures, nous avons remplacé l'oxyde de nickel par l'*oxyde de cuivre*. Dans ce cas, la réduction catalytique du carbonyle se fait d'une façon aisée, et on obtient du xanthène avec un bon rendement (jusqu'à 92 0/0). Cette réaction peut servir avec succès pour des buts de préparation et remplacer le procédé de Heller et Kostanetsky (4), très incommode quant on travaille sur des quantités un peu grandes. De nouvelles expériences ont déjà été établies avec le xanthène pur.

Partie expérimentale.

La xanthone nécessaire pour les expériences a été préparée ou au moyen du salol par le procédé de Græbe (5), ou par le procédé de Perkin (action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique), et en partie par chauffage rapide à 410°, du salol dans l'appareil à hautes pressions.

Malgré la purification soignée la xanthone obtenue était toujours un peu jaunâtre, bien qu'elle eût la température de fusion voulue, 173°,5.

Hydrogénation de la xanthone avec l'oxyde de cuivre.

Pour les expériences on préparait un mélange intime de xanthone avec 6 à 8 0/0 d'oxyde de cuivre, et comme dissolvant du produit de la réaction on ajoutait du benzène ou du cyclohexaue; l'hydrogène était comprimé à 100 atmosphères. Le chauffage à 250-260° était prolongé pendant 7 à 10 heures.

Après refroidissement on trouva que l'hydrogène avait été absorbé en quantité théorique. Dans la bombe il y a une masse cristalline imprégnée du dissolvant. En chauffant avec précaution tout passe à l'état liquide.

Dans le cas du benzène comme dissolvant, grâce à la quantité insignifiante de matières mélangées, la solution est colorée en jaune avec forte fluorescence verte, tandis qu'avec le cyclohexane la coloration est à peine sensible.

Après élimination du dissolvant, le xanthène brut est distillé, puis cristallisé dans l'alcool (méthylique de préférence). Après une première cristallisation il est très pur, sous forme de petites écailles douces, d'un blanc de neige. Le rendement est de 83 à 92 0/0.

Temp. de fusion = 100°,5; temp. d'ébull. = 307-309° sous 749 mm.

L'analyse donne les résultats suivants :

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{10}O$: C 0/0, 93.71 ; H 0/0, 5.44 ; O 0/0, 8.85. — Trouvé : C 0/0, 85,59; H 0/0, 5.50.

(4) *D. ch. G.*, 1824, t. **41**, p. 11.
(5) *Ann.*, 1889, t. **254**, p. 281.

Hydrogénation du xanthène en présence de l'oxyde de nickel.

L'oxyde de nickel était ajouté au xanthène dans la proportion de 8 à 10 0/0; comme dissolvant on prenait lè cyclohexane. La pression initiale de l'hydrogène atteignait 120 atm.; la durée des expériences était de 8 à 20 heures, à la température de 270-290°.

Après la première hydrogénation le produit contient le plus souvent encore une petite quantité de xanthène non transformé; pour l'éloigner, l'hydrogénation était répétée une deuxième fois.

Après distillation du dissolvant, le liquide épais est distillé sous la pression ordinaire; presque tout passait sans décomposition à 260-280°.

Par distillation dans un vide de 18-19 mm., cette fraction passait à 157°,5-158°, sous forme d'une huile épaisse.

Au bout de quelques jours, cette huile se figeait en une masse cristalline molle comme du beurre, avec température de fusion de 40 à 43°; une fois fondu, ce corps reste liquide très longtemps.

Densité $D_0^0 = 0{,}9581$.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Analyse. — Pour l'oxydicyclohexylméthane $C^{13}H^{24}O$. Calculé : C 0/0, 79.59; H 0/0, 12.24; O 0/0, 8.17. — Trouvé : C 0/0, 79.89 et 79.68; H 0/0, 12.24 et 12.31.

La détermination cryoscopique du poids moléculaire dans le benzène a donné $M = 195{,}1$, au lieu de 196 exigé pour cet alcool. Indice de réfraction $n_D = 1{,}486$.

Réfraction moléculaire M_D. — Trouvée, 58,72; calculée, 58,26.

Cette substance a une odeur forte, semblable à celle du cyclohexylcyclohexanol, mais plus aromatique lorsqu'on chauffe.

Dans l'acide sulfuriqne elle se dissout avec une coloration jaune rosé. La solution alcaline de permanganate, par chauffage au bain-marie, la détruit complètement. Le potassium et le sodium réagissent énergiquement à l'ébullition et forment des alcoolates dont l'alcool est régénéré par l'eau.

Jusqu'ici nous n'avons pu préparer par les procédés ordinaires les éthers acétique et benzoïque, non plus que l'uréthane, sous une forme quelque peu pure.

On n'obtient pas de combinaison avec le chlorure de calcium.

Toutefois nous considérons la substance obtenue comme un nouvel alcool, 1-oxydicyclohexylméthane; notre conviction est basée sur les constantes ci-dessus et sur l'expérience suivante.

Action sur l'alcool de l'alumine, de l'oxyde de nickel et de l'hydrogène.

Le produit non redistillé de l'hydrogénation du xanthène avec l'oxyde de nickel fut chauffé dans l'appareil à hautes pressions avec un mélange de Ni^2O^3 et d'alumine. La pression initiale de l'hydrogène était de 100 atmosphères. Après 5 heures de chauffage à 310-320° la pression a cessé de baisser.

Le produit de la réaction a donné par distillation une fraction

248–254°. Cette fraction a été traitée par chauffage au bain-marie avec de l'acide sulfurique, lavée avec un alcali et redistillée sur du sodium métallique. Tout passa à 250-252°,5 sous 763 mm.

Densité $d_0^{20} = 0,8725$.

Analyse. — Calculé pour $C^{13}H^{24}$: C 0/0, 86.57; H 0/0, 13.43. — Trouvé : C 0/0, 86.46 et 86.34; H 0/0, 13.61 et 13.36.

La détermination cryoscopique du poids moléculaire dans le benzène a donné M = 178,7, au lieu de 180 calculé pour le dicyclohexylméthane.

Le rendement, comptant en xanthène, 70 0/0.

Ce carbure est presque sans odeur; il ne réagit pas avec le mélange nitrant, et il est indubitablement identique au dicyclohexylméthane obtenu par Eikman (6) par hydrogénation directe du diphénylméthane.

Ce carbure se forme constamment dans l'hydrogénation ordinaire du xanthène avec l'oxyde de nickel sans alumine, et en quantités d'autant plus grandes que la température est plus élevée et l'expérience plus prolongée.

Dans une expérience d'une heure et une température de 320–340° on obtient jusqu'à 60 0/0 de carbure, comptant en xanthène.

Ainsi l'hydrogénation de la xanthone avec l'oxyde de cuivre dans l'appareil d'Ipatief paraît être une méthode de choix pour obtenir le xanthène en quantités quelconques. Employant l'oxyde de nickel nous avons la possibilité de passer à l'hydrogénation de combinaisons de la série du diphénylméthane.

En outre, ces expériences confirment les propositions exprimées précédemment concernant la relation des éthers-oxydes aromatiques avec l'hydrogénation sous hautes pressions et à hautes températures (7).

(Léningrad, 31 mai 1926,
Institut Chimique de l'Académie des Sciences.)

(6) *Chem. Weekblad.*, 1908, t. 1, p. 7.

(7) Cet article m'a été adressé par M. Ipatief, à la fin de juin dernier en même temps que trois autres déjà parus aux *Comptes Rendus* et au *Bulletin* (*C. R.*, t. 183, p. 51, 304 et 505; *Bull.*, t. 39, p. 1405, 1456 et 1384).
La double nécessité de présenter d'abord ces notes (ou leurs résumés) à l'Académie et ensuite de les espacer convenablement m'a fait retarder l'envoi de cette note classée avec le n° 4, par M. Ipatief.
C. Matignon.

L'ÉLECTRODE A QUINHYDRONE
ET SES APPLICATIONS

Conférence faite au Collège de France (Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU) le 16 octobre 1925.

Par M. Einar BIILMANN,

Professeur à l'Université de Copenhague.

En publiant cette Conférence, que j'eus le très grand honneur de faire en 1925 au Laboratoire de Chimie organique du Collège de France, je désire remercier bien cordialement le savant Directeur de ce Laboratoire, M. le Professeur Charles Moureu. qui, par son invitation très flatteuse à prendre la parole du haut de la célèbre chaire de son laboratoire, m'a donné une occasion que j'apprécie extrêmement, de présenter un aperçu de l'électrode à quinhydrone et de ses applications. Celles-ci, je l'avoue franchement, sont aujourd'hui plus nombreuses que je n'aurais pu l'espérer quand, en 1920, j'ai publié ma première note sur l'électrode à quinhydrone. Je me suis appliqué à exposer clairement la théorie de l'électrode et à répondre à beaucoup de questions qui se présenteront à ceux, qui, dans la science pure ou appliquée, auront à s'en servir; leur nombre est devenu déjà assez élevé, comme le montre la Bibliographie qui, outre le mémoire de Haber et Russ, ne contient que des mémoires publiés depuis 1920. J'ajouterai que cette Bibliographie ne prétend point à être complète, j'espère néanmoins avoir cité les mémoires les plus importants à l'égard de l'électrode à quinhydrone, de sorte que, à l'aide de cette Bibliographie, les lecteurs trouveront des directions utiles pour des applications spéciales de l'électrode.

***

I. — Introduction.

On se rappelle que la quinhydrone est un composé d'une molécule de quinone et d'une molécule d'hydroquinone; sa composition s'écrit $C^6H^4O^2$, $C^6H^4O^2H^2$. On emploie cette formule empirique parce que l'on ne connaît pas la nature de la liaison entre les deux molécules qui constituent la quinhydrone.

En solution aqueuse la quinhydrone est largement dissociée en ses composants suivant l'équation d'équilibre :

$$\underset{\text{Quinhydrone}}{C^6H^4O^2,C^6H^4O^2H^2} \rightleftarrows \underset{\text{Quinone}}{C^6H^4O^2} + \underset{\text{Hydroquinone}}{C^6H^4O^2H^2}$$

La quinone peut être transformée par réduction en hydroquinone, et la réaction inverse, transformation de l'hydroquinone par oxydation, se réalise également sans difficulté. Les deux réactions sont réversibles suivant l'équation d'équilibre :

$$C^6H^4O^2 + H^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2H^2$$

Il y a plus de vingt ans que Haber et Russ (36) ont trouvé que l'on peut former une électrode à l'aide d'une solution de quinhydrone et d'une lame de platine ou d'or. Ces auteurs ont mesuré le potentiel d'une telle électrode, dont l'électrolyte était un mélange d'acide sulfurique, d'eau et d'alcool éthylique. La nature compliquée de l'électrolyte ne leur a pas permis d'observer les propriétés spéciales de l'électrode à quinhydrone, propriétés d'où dérivent ses diverses applications.

Depuis 1904 jusqu'à 1920 on ne trouve pas dans la littérature de nouvelles indications sur cette électrode, mais à partir de 1920, elle a été le sujet d'une assez nombreuse série de recherches expérimentales et théoriques, embrassant aussi d'autres quinhydrones que la benzoquinhydrone. Dans ce mémoire-ci, je me bornerai à citer les travaux qui portent directement sur l'électrode faite avec de la benzoquinhydrone et sur la théorie et les applications de cette électrode.

En 1920, j'ai publié, en danois, des recherches sur l'électrode à quinhydrone (5); l'année suivante les résultats de ces recherches furent publiés en français (6). Dans ces recherches, j'ai démontré que des concentrations infimes de quinhydrone suffisent pour établir un potentiel stable et bien défini et que le potentiel de l'électrode à quinhydrone est indépendant de la concentration en quinhydrone; il dépend, par contre, de la concentration des ions hydrogène de la solution, de telle manière que l'on peut employer l'électrode à quinhydrone pour la détermination des concentrations en ions hydrogène des solutions aqueuses acides et diluées. Plus tard, j'ai trouvé que l'électrode s'emploie aussi dans des solutions neutres ou faiblement alcalines (8).

Avant de terminer cette introduction, il faut mentionner que Granger et Nelson (35) ont, en même temps que moi et tout à fait indépendamment de mes recherches, publié un mémoire sur « l'oxydation et la réduction d'hydroquinone et de quinone au point de vue de la mesure des forces électromotrices ». Ces recherches, bien qu'elles touchent à plusieurs des problèmes traités depuis lors à fond, dans mes travaux et dans ceux d'autres auteurs, n'ont pu rendre évidentes aux savants américains les propriétés auxquelles l'électrode à quinhydrone doit ses applications. Quant aux recherches de Haber et Russ citées ci-dessus, Conant et Fieser (27)

ont montré en 1922 que Haber et Russ attribuent une valeur inexacte en ions hydrogène à la solution alcoolique employée dans leurs essais.

II. — Le potentiel de l'électrode a quinhydrone.

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, il faut en faire une pile galvanique en la combinant avec une autre électrode; c'est toujours par rapport à une autre électrode que l'on mesure le potentiel. Nous considérerons donc une pile formée par une électrode à hydrogène et une électrode à quinhydrone.

On se rappelle que l'électrode à hydrogène consiste en un vase rempli d'un électrolyte, par exemple une solution aqueuse d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Dans l'électrolyte est plongée une lame de platine couverte de noir de platine, et dans la partie inférieure du vase est introduit un courant d'hydrogène pur, de façon que l'électrolyte et le noir de platine soient saturés d'hydrogène sous une pression définie et connue (*fig.* 1, A).

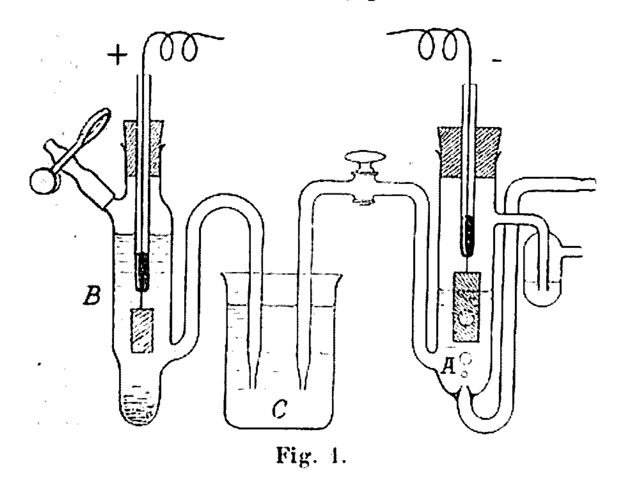


Fig. 1.

Quant à l'électrode à quinhydrone, elle consiste en un vase de la forme usuelle des électrodes à calomel (*fig.* 1, B), rempli d'un électrolyte dans lequel est dissoute une petite quantité de quinhydrone. Dans l'électrolyte est plongée une lame de platine poli ou d'or ou de platine doré. A la lame métallique est soudé un fil de platine, qui est scellé dans un tube de verre de façon que l'on puisse établir le contact avec un conducteur métallique par l'intermédiaire de quelques gouttes de mercure. Pour faire une pile galvanique par combinaison des deux électrodes on remplit les siphons des vases électrodes avec l'électrolyte, et l'on plonge les douilles des siphons dans un vase (*fig.* 1, C) qui contient soit l'électrolyte en question, soit un autre électrolyte, par exemple une solution de chlorure de potassium. On mesure alors le potentiel de la pile.

Quel potentiel ?

Voici une observation importante : Si l'électrolyte est le même dans les deux électrodes, et s'il s'agit d'une solution aqueuse *diluée*, acide, neutre ou faiblement alcaline, alors le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène est indépendant de l'électrolyte.

Les tableaux I et II, de mon mémoire cité plus haut (5, 6), montrent l'accord entre les potentiels d'une série de piles du type :

Pt | Quinhydrone, électrolyte. H^2 | Pt

Les voltages de ces piles furent mesurés à 18°C et à 25°C. La concentration moléculaire en ions hydrogène de la solution de citrate de sodium était de $10^{-4.96}$, celle de la solution de phosphates était de $10^{-6.81}$. La concentration en quinhydrone variait entre 0,005 molécule et celle d'une solution saturée (environ 0,018 molécule). Les essais faits avec des solutions saturées en quinhydrone sont indiqués dans les tableaux par le terme « solide » parce que les électrodes en question contenaient un excès de quinhydrone solide. π est le potentiel mesuré à la pression B d'hydrogène saturé de vapeur d'eau à la température de l'électrode, tandis que « π corrigé » est le potentiel corrigé rapporté à l'hydrogène sec

TABLEAU I.

Quinhydrone-hydrogène à 18° C.

Electrolyte	Concentration de la quinhydrone	B en mm. Hg	Potentiel en volts	
			π	π corr.
Acide chlorhydrique 0.1 *n*.	0.005	772	0.7042	0.7043
	0.005	772	0.7042	0.7043
	0.005	770	0.7045	0.7046
Citrate de sodium..	0.005	762	0.7036	0.7038
	0.005	762	0.7036	0.7038
	0.005	762	0.7036	0.7038
Mélange de phosphates.	0.005	762	0.7043	0.7045
			Moyenne.....	0.7044

sous 760 mm. Hg. La correction se fait en ajoutant au potentiel mesuré π un potentiel $\Delta\pi$ exprimé par la formule :

$$\Delta\pi = 0.0000992 \, . \, T \, . \, \log \frac{760}{B - P_{H^2O}}$$

où T est la température absolue, et P_{H^2O} la tension en millimètres de mercure de la vapeur d'eau à la température T. Sans cette cor-

rection, qui ramène à des conditions identiques de l'électrode à hydrogène, une comparaison des potentiels ne serait pas possible.

TABLEAU II.

Quinhydrone-hydrogène à 25° C.

Electrolyte	Concentration de la quinhydrone	B en mm. Hg	Potentiel en volts π	Potentiel en volts π corr.
Acide chlorhydrique 0.1 *n*.	0.005	756	0.6982	0.6987
	0.005	756	0.6983	0.6988
Acide sulfurique 0.1 *n*	0.005	745	0.6982	0.6989
	0.005	745	0.6981	0.6988
	solide	747	0.6985	0.6991
	solide	747	0.6984	0.6990
Acide sulfurique 0.2 *n*.	0.005	746	0.6986	0.6993
	0.005	746	0.6985	0.6992
Citrate de sodium..	solide	762	0.6983	0.6987
	solide	762	0.6981	0.6985
Mélange de phosphates.	0.005	752	0.6985	0.6991
	0.005	752	0.6986	0.6992
	solide	747	0.6983	0.6989
	solide	747	0.6984	0.6990
			Moyenne.....	0.6990

Le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène est de 0,7044 volt à 18° et de 0,6990 volt à 25°. Les écarts des déterminations individuelles de cette valeur moyenne ne surpassent pas 0,0005 volt, ce qui doit être considéré comme l'exactitude usuelle de telles déterminations électrométriques. On voit que les potentiels dépendent de la température. J'ai montré, en collaboration avec Mlle Inger Krarup (10), qu'entre 0° et 37° C. on peut se servir de la formule :

$$\pi_t = 0.7175 - 0.00074 \times t$$

où π_t représente le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène à la température t° C.

Il est toujours difficile d'éviter des écarts d'environ 0,5 millivolt entre des déterminations faites dans différents laboratoires. La température du thermostat, la pureté de l'hydrogène employé et même les voltages des piles étalon, sur lesquelles sont basées les déterminations, ne manquent pas de faire valoir leurs influences. Néanmoins, les potentiels que l'on a trouvés pour les piles en

question, dans d'autres laboratoires, s'accordent très bien avec les valeurs indiquées ci-dessus. Bodforss (17), qui ne mesure que des millivolts, indique qu'il a constaté la valeur 0,704 Auerbach (1) a trouvé la valeur de 0,7029 pour HCl0,1*n* à 20°. Au moyen de la formule citée plus haut, on obtient la valeur 0,7027 à 20°.

A 25° J.-B. Conant et L.-F. Fieser (27) ont trouvé la valeur 0,699 volt, et Victor K. La Mer et Lillian Baker (4, 50) indiquent qu'ils ont trouvé la valeur 0,6990 en se servant d'une méthode tout à fait différente de la détermination directe du potentiel d'une pile faite avec de la quinhydrone pure.

On peut donc dire que les voltages des piles du type :

Pt | Quinhydrone, électrolyte dilué, H^2 | Pt

sont indépendants de la composition de l'électrolyte, avec une exactitude d'environ 0,0005 volt.

Cependant, on a constaté [Sœrensen, Sœrensen et Linderstrœm Lang (75); Biilmann et Lund (7)] que la concentration de la solution examinée exerce une influence sur le potentiel de la pile, influence qui devient importante si les concentrations moléculaires sont supérieures à 0,2. Bien que, généralement, cette influence soit négligeable quand il s'agit de solutions dont la concentration moléculaire est plus faible que 0,2, elle est mesurable, et l'on doit y faire attention dans des recherches exactes. Nous traiterons cette question dans les chapitres VIII et IX.

III. — Réactions électromotrices.

La platine de l'électrode à quinhydrone est positif par rapport au platine de l'électrode à hydrogène à toutes pressions d'hydrogène mesurables, si l'électrolyte des deux électrodes est le même. Si les lames de platine des deux électrodes sont réunies par l'intermédiaire d'un conducteur métallique, il s'établit un courant électrique, allant de l'électrode à quinhydrone par le conducteur métallique à l'électrode à hydrogène. C'est-à-dire, qu'une production d'électricité positive a lieu dans l'électrode à quinhydrone, et qu'une production d'électricité négative a lieu dans l'élecrode à hydrogène, ou en termes plus modernes :

L'électrode à hydrogène produit des électrons négatifs (Θ), qui sont transportés par le conducteur métallique à l'électrode à quinhydrone,

La production des électrons dans l'électrode à hydrogène est due à une transformation d'hydrogène en ions hydrogène :

$$H^2 \rightarrow 2H^+ + 2\Theta \qquad (a)$$

La quinhydrone de l'électrode à quinhydrone est largement dissociée en quinone et hydroquinone. Par l'action des électrons sur la quinone et les ions hydrogène, il se forme de l'hydroquinone :

$$C^6H^4O^2 + 2H^+ + 2\Theta \rightarrow C^6H^4O^2H^2 \qquad (b)$$

Si l'on produit (à l'aide d'une force électromotrice extérieure) un

courant électrique de direction inverse de celle du courant, que nous venons de considérer, les réactions (*a*) et (*b*) se produiront en sens inverse. C'est de cette réversibilité parfaite de la réaction électromotrice que dépendent les plus importantes propriétés de l'électrode à quinhydrone.

Par la combinaison des deux réactions (*a*) et (*b*, nous arrivons à la réaction totale de la pile, représentée par l'équation d'équilibre :

$$C^6H^4O^2 + H^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2H^2$$

Le potentiel π, que nous mesurons comme le voltage de la pile, est une mesure de l'*affinité* de cette réaction, c'est-à-dire du *travail maximum* de la réaction dans les circonstances présentes.

Cette affinité dépend des concentrations en quinone et hydroquinone, de la pression d'hydrogène dans l'électrode à hydrogène et de la température de la pile. Étant donné que la concentration des ions hydrogène est la même dans les deux électrodes, on aura :

$$\pi = 0.0000992 \times T \times \log \frac{P.[C^6H^4O^2]}{K.[C^6H^4O^2H^2]}$$

où T est la température absolue, P la pression d'hydrogène pur et sec, $[C^6H^4O^2]$ et $[C^6H^4O^2H^2]$ les concentrations moléculaires de quinone et d'hydroquinone, tandis que K est un facteur dont la valeur dépend de la température. Cette expression se base sur les lois de la thermodynamique. Elle nous donne la raison pour laquelle π ne dépend pas de la concentration en quinhydrone : en employant de la quinhydrone au lieu d'un mélange quelconque de ses composants on aura à toutes concentrations :

$$\frac{[C^6H^4O^2]}{[C^6H^4O^2H^2]} = 1 \qquad \text{ou} \qquad \pi = 0.0000992 \times T \times \log \frac{P}{K}$$

K est une constante de l'électrode à quinhydrone à la température T. Afin de déterminer les valeurs de K, à différentes températures, on mesure les voltages de piles, dont la pression d'hydrogène est d'une atmosphère. Alors on aura :

$$\pi = -0.0000992 \times T \times \log K$$

A l'aide des valeurs de π indiquées dans les tableaux 1 et 2 (voir chapitre II), on trouvera que $K = 10^{-24.4}$ à 18° C. (291° absolus) et égal à $10^{-23.6}$ à 25° C. (298° absolus).

Quelle est la signification de cette constaute K? On voit que si l'on a $P = K$, on aura $\pi = 0$, or, K est la pression d'hydrogène d'une électrode à hydrogène qui donnerait par rapport à l'électrode à quinhydrone le potentiel 0. On peut aussi expliquer K comme la pression d'hydrogène d'une électrode à hydrogène, qui aurait par rapport à une électrode à hydrogène avec P = une atmosphère, le même potentiel que l'électrode à quinhydrone. La dernière explication nous conduit à regarder la constante K comme la pression d'hydrogène de la réaction réversible $C^6H^4O^2H^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2 + H^2$ à l'équilibre.

Cette explication s'accorde bien avec le fait que la valeur de K augmente avec la température, parce que l'on a trouvé que l'hydrogénation de la quinone est une réaction exothermique. Mais ces pressions étant de $10^{-24.4}$ atmosphères à 18° et de $10^{-23.6}$ à 25°, on ne peut pas leur attribuer un sens réel et physique (*cf.*, Clark, 23, 24, 25). K est une *constante de calcul* qui nous dit que l'électrode à quinhydrone fonctionne comme une électrode à hydrogène de pression d'hydrogène très infime. C'est le *sens chimique* de K. Et cela est d'une certaine importance, parce que c'est grâce à cette infime force réductrice que l'on peut employer l'électrode dans des cas où l'électrode à hydrogène ne serait pas utilisable à cause de sa force réductrice beaucoup plus grande. Encore, bien que l'électrode à quinhydrone ne soit point une vraie électrode à hydrogène de pression infime, on trouvera pratique de la traiter de ce point de vue dans des considérations sur ses propriétés. Etant donné sa faible pression d'hydrogène, elle est positive par rapport à l'électrode à hydrogène et son potentiel tendra encore à croître, si l'on augmente la concentration en quinone par rapport à la concentration en hydroquinone; comme pour l'électrode à hydrogène, le potentiel augmentera en même temps que la concentration en ions hydrogène, et *vice-versa*.

IV. — Influence de la concentration des ions hydrogène sur le potentiel de l'électrode a quinhydrone. — Détermination de p_H.

Le fait cité que le potentiel de l'électrode à quinhydrone, par rapport à l'électrode à hydrogène, est indépendant du solvant, si celui-ci est le même dans les deux électrodes, ne dit point que le potentiel de l'électrode à quinhydrone elle-même soit indépendant de la concentration en ions hydrogène. Il montre qu'il en dépend de la même manière que le potentiel de l'électrode à hydrogène, avec l'exactitude usuelle d'environ 0,0005 volt.

Ce fait m'a conduit à la conclusion qu'il est possible de remplacer l'électrode à hydrogène par l'électrode à quinhydrone pour des déterminations des concentrations en ions hydrogène, C_H, ou, comme on l'exprime souvent, du p_H, qui est $-\log C_{H^\cdot}$.

Si l'on a une pile formée de deux électrodes à hydrogène à température et pression d'hydrogène identiques, mais dont l'une a la concentration en ions hydrogène c_1, tandis que la concentration en ions hydrogène de l'autre est c_2, le potentiel de la première de ces électrodes par rapport à l'autre sera :

$$\pi = RT \,.\, \log_e \frac{c_1}{c_2} = 0.0001984 \times T \times \log \frac{c_1}{c_2} \qquad (d)$$

la première de ces deux électrodes étant positive par rapport à l'autre, si $c_1 > c_2$, et négative si $c_1 < c_2$. Dans cette expression, « log » indique les logarithmes décimaux.

La même expression s'applique à une pile formée de deux électrodes à quinhydrone, conformément au symbole :

Pt | Quinhydrone, H^+ (c_1) | KCl | H^+ (c_2), Quinhydrone | Pt

Si nous réunissons par un conducteur métallique les deux électrodes de platine de la pile, un courant électrique passera dans ce conducteur, si c_1 et c_2 ne sont pas identiques, et il passera du platine en c_1 au platine en c_2, si $c_1 > c_2$. La réaction électromotrice de l'électrode, dont la concentration en ions hydrogène est c_2, doit alors conduire à une production d'électricité négative, c'est-à-dire à une production d'*électrons* ce qui se réalise par la réaction :

$$C^6H^4O^2H^2 \rightarrow C^6H^4O^2 + 2H^+ + 2\theta$$

Dans l'autre électrode c'est la réaction inverse qui a lieu. Si la concentration en ions hydrogène c_1 de l'une des deux électrodes est connue, on peut déterminer la concentration c_2 de l'autre en mesurant le potentiel π de c_1 par rapport à c_2 et en appliquant l'équation (*d*) sous la forme :

$$\log c_2 = \log c_1 - \frac{\pi}{0.0001984 \times T}$$

Et, suivant la définition $p_H = -\log c$, on aura :

$$p_{H(2)} = p_{H(1)} + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}$$

Il faut bien se rappeler que, dans ces expressions, π est positif, si l'électrode en c_1 est positive par rapport à l'électrode en c_2, et négatif, si l'électrode en c_1 est négative par rapport à l'électrode en c_2.

Pour la détermination pratique du p_H, nous mesurons toujours ici le potentiel entre l'électrode contenant la solution à examiner et une électrode à quinhydrone, dont l'électrolyte est une solution 0,01 moléculaire en HCl et 0,09 moléculaire KCl et qui nous sert d'électrode étalon. Je mentionnerai plus tard cette électrode, étudiée dans mon laboratoire par M. Stig Veibel (voir chapitre XIII *a*). La valeur du p_H de cette électrode étant de 2,029, le p_H de la solution à examiner sera :

$$p_H = 2.029 + \frac{\pi}{0,0001984 \times T}$$

où π indique de combien le potentiel de l'électrode étalon est plus élevé que celui de l'électrode à examiner. π est positif, si $p_H > 2,029$, et négatif, si $p_H < 2,029$.

On peut aussi se servir d'autres électrodes étalon. Dans le chapitre XIV on trouvera les formules qui s'appliquent à des électrodes à calomel.

Au lieu des vases électrodes simples, représentés dans la figure 1, nous employons maintenant des vases électrodes qui sont munis d'un robinet, et qui sont assez grands pour que l'on puisse monter dans un même vase trois électrodes de platine, de façon que, par comparaison des potentiels des trois électrodes, qui ne doivent pas s'écarter de plus de 0,0001 volt, on puisse aisément se garantir des erreurs dues à des « empoisonnements » des électrodes de platine. Dans la figure 2 on trouvera la forme de ces vases électrodes. (Biilmann, 9).

Si l'on n'a que très peu de la solution à examiner on peut se

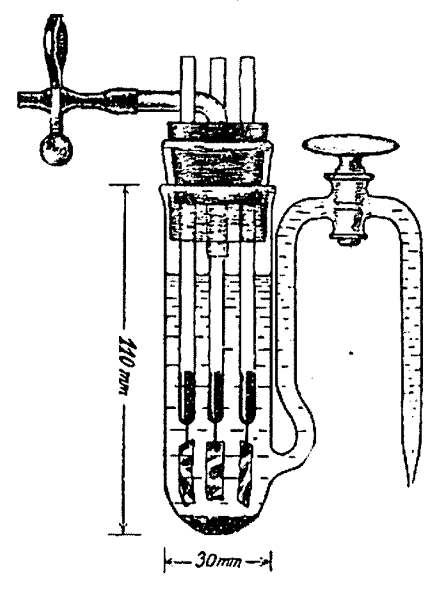


Fig. 2.

servir de l'électrode capillaire décrite par Biilmann et Lund (7), qui permet de mesurer les potentiels en n'employant que quelques gouttes de la solution à examiner. La figure 3 montre le dispositif employé pour l'électrode capillaire. Elle se compose d'un tube de verre (B), dont la partie inférieure forme une douille capillaire, et

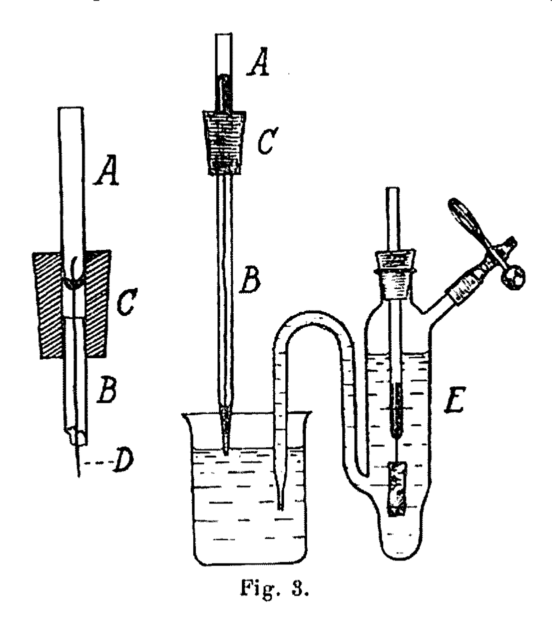


Fig. 3.

d'un tube de verre (A), qui porte un fil de platine ou de platine doré (D). Les deux tubes sont placés dans un bouchon de caoutchouc (C). Pour monter l'appareil on plonge la douille de l'électrode capillaire dans la solution à examiner, à laquelle on a ajouté un peu de quinhydrone, et par un petit mouvement du tube A, on aspire une petite quantité de la solution, de façon que la douille de l'appareil soit remplie de la solution, et que le fil de platine y plonge de quelques millimètres. Puis on plonge la douille de l'électrode dans une solution de chlorure de potassium et mesure le potentiel par rapport à une électrode étalon E. L'électrode prend instantanément la température du thermostat et, par conséquent, on peut mesurer le potentiel immédiatement après avoir monté l'électrode. Mais, bien que le poids spécifique de la solution saturée de chlorure de potassium soit de beaucoup plus élevé que celui de la solution à examiner, la diffusion entre les deux solutions sera cause que l'électrode capillaire ne gardera un potentiel exact et constant que pendant très peu de temps. Une forme de l'électrode capillaire, qui me semble plus facile à manipuler, a été récemment décrite par Cullen et Biilmann (32). Ce dispositif est montré dans la figure 4.

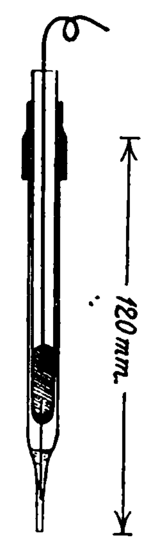


Fig. 4

Le tableau III contient des mesures faites avec l'électrode capillaire par rapport à l'électrode au calomel 3,5 normale et des mesures correspondantes faites avec des vases électrodes ordinaires (Biilmann et Lund) (7) :

TABLEAU III.

	H^2SO^4 0.1 *n*	HCl 0.1 *n*	Mél. de phosphates $p_H = 6.81$
Vase électrode :			
ordinaire......	0.3799 volt	0.3879 volt	0.0585 volt
capillaire......	0.3803 —	0.3778 —	0.0583 —

Les déterminations montrent un très bon accord entre les potentiels trouvés, soit à l'aide de l'électrode ordinaire, soit avec l'électrode capillaire.

Il faut encore mentionner l'élimination des potentiels de diffusion, qui s'établissent au contact de deux solutions de concentrations ioniques différentes. Ce sont surtout les ions hydrogène qui, grâce à leur grande vitesse de migration, produisent des potentiels de diffusion relativement élevés. Pour la détermination électrométrique exacte des ions hydrogène, soit à l'aide de l'électrode à hydrogène, soit à l'aide de l'électrode à quinhydrone, il faut éliminer le potentiel de diffusion, si sa valeur est de plus d'un ou deux

dixièmes de millivolt, ce qui aura lieu si la différence en ions hydrogène entre l'électrode à examiner et l'électrode étalon n'est pas très faible. L'élimination du potentiel de diffusion se fait aisément suivant la méthode indiquée par Bjerrum (*), à savoir en intercalant entre les deux électrodes, d'abord une solution 3,5 *n* de chlorure de potassium, puis une solution 1,75 *n* de ce même sel. On mesure les potentiels $\pi_{3,5}$ et $\pi_{1,75}$ des deux combinaisons, après quoi on fait l'élimination par addition de la différence $(\pi_{3,5}-\pi_{1,75})$ à la valeur de $\pi_{3,5}$, en observant bien les signes des potentiels. Pour montrer que cette correction n'est pas une quantité négligeable, je mentionnerai que pour les piles formées par une électrode à hydrogène ou une électrode à quinhydrone, dont l'électrolyte est de l'acide chlorhydrique 0,1 *n*, par rapport à une électrode à calomel 3,5 normale, la valeur de la correction est d'environ 0,004 volt à 18°. Pour une solution 0,01 *n* de HCl et 0,09 de KCl la correction est d'environ 0,0006 volt.

Pour monter des électrodes à quinhydrone, il n'est pas nécessaire de préparer des solutions claires et filtrées de quinhydrone dans les liquides à examiner. Il suffit d'agiter ces liquides pendant quelques instants avec un excès de quinhydrone (5-10 centigr. pour 10 cc du liquide) et de verser le mélange dans le vase électrode. Puis on applique les électrodes métalliques, et on établit la pile en intercalant un électrolyte convenable entre les deux électrodes (par exemple, les solutions de chlorure de potassium 3,5 ou 1,75 *n*); quand la pile a pris la température désirée, elle est prête pour la détermination de son voltage.

L'exactitude des mesures décrites dans les tableaux cités jusqu'ici, est l'exactitude usuelle des mesures effectuées avec l'électrode à hydrogène.

Dans les chapitres suivants nous examinerons les différentes circonstances qui peuvent influencer les potentiels des électrodes à quinhydrone. Il s'agit d'influences de natures tout à fait différentes : la température, la concentration globale de sels et d'acides, la réaction de la solution si celle-ci est alcaline, la présence d'espèces chimiques oxydantes ou réductrices ou même l'emploi de solvants non aqueux.

Nous évaluerons les effets de ces influences et nous chercherons comment on peut y remédier.

Quant à la préparation de la quinhydrone, elle sera décrite dans le chapitre XI.

V. — Influence de la température sur le potentiel.

Il est utile de considérer l'influence de la température sur le potentiel. Comme une pile consiste en deux électrodes, l'influence de la température s'exercera sur ces deux électrodes.

Pour une pile :

Pt | Quinhydrone, électrolyte, H^2 | Pt

(*) *Zeit. phys. Ch.*, 1905, t. 53, p. 428.

le potentiel diminue quand la température s'élève, et nous avons vu au chapitre II, que le potentiel se calcule assez exactement par la formule :

$$\pi_t = 0.7175 - 0.00074 \times t$$

Dans ce cas, nous avons considéré une pile formée par deux électrodes différentes, dont les électrolytes sont identiques.

Si, par contre, nous mesurons le potentiel d'une pile :

$$\mathrm{Pt} \left| \begin{matrix} \text{Quinhydrone} \\ [\mathrm{H}^\cdot] = c_1 \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{Quinhydrone} \\ [\mathrm{H}^\cdot] = c_2 \end{matrix} \left| \mathrm{Pt} \right.$$

le potentiel π sera donné par :

$$\pi = 0.0001984 \times \mathrm{T} \times \log \frac{c_1}{c_2} = 0.0001984 \times \mathrm{T} \times (p_{\mathrm{H}(2)} - p_{\mathrm{H}(1)})$$

T étant la température absolue, c_1 et c_2 les concentrations en ions hydrogène des deux électrodes, et $p_{\mathrm{H}(1)}$ et $p_{\mathrm{H}(2)}$ les valeurs correspondantes du p_{H}. On voit donc que dans ce cas, qui correspondra par exemple à la mesure d'une électrode à quinhydrone quelconque par rapport à l'électrode étalon à quinhydrone (électrolyte HCl 0,01 n, KCl 0,09 n; $p_{\mathrm{H}} = 2{,}029$), le potentiel dépendra, non seulement de la température, mais aussi du $\log c_1/c_2$, c'est-à-dire de la différence entre les valeurs des p_{H} des deux électrolytes. En supposant

TABLEAU IV.

$\Delta\pi$ en millivolts.

ΔT	$\log c_1/c_2 = p_{\mathrm{H}(2)} - p_{\mathrm{H}(1)}$						
	1	2	3	4	5	6	7
0.1°	0,02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
0.2	0.01	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28
0.4	0.08	0.16	0.24	0.32	0.40	0.48	0.56
0.6	0.12	0.24	0.36	0.48	0.60	0.71	0.83
0.8	0.16	0.32	0.48	0.63	0.79	0.95	1.11
1.0	0.20	0.40	0.60	0.79	0.99	1.19	1.39
2.0	0.40	0.79	1.19	1.59	1.98	2.38	2.78
3.0	0.60	1.19	1.79	2.38	2.98	3.57	4.17
4.0	0.79	1.59	2.38	3.17	3.97	4.76	5.55
5.0	0.99	1.98	2.98	3.97	4.96	5.95	6.94

que les valeurs des p_H ne changent pas sensiblement pour une petite variation de température. la différence $\Delta\pi$ entre le voltage de la pile à T° et à T° + Δ T° sera :

$$\Delta\pi = \pi_T - \pi_{T+\Delta T} \quad \text{et} \quad \Delta\pi = 0.0001984 \times \Delta T \times (p_{H(2)} - p_{H(1)})$$

Dans le tableau IV on trouvera la relation entre $\Delta\pi$ et ΔT calculée pour des valeurs de $p_{H(2)}-p_{H(1)}$ variant entre 1 et 7.

Les valeurs étant additives, on peut, par interpolation. calculer les valeurs pour des fractions de degrés non indiqués dans le tableau. Par exemple pour $\Delta T = \pm 3.7°C$ et $(p_{H(2)}-p_{H(1)}) = 5$ on aura $\Delta\pi = \pm(0.10 + 0.60 + 2.98) = \pm 3.68$ millivolt.

Le plus souvent on ne connaît pas les deux p_H, mais on a justement pour but de déterminer l'un deux, en mesurant le voltage de la pile. La tâche est donc de savoir avec quelle exactitude on doit connaître la température de la pile pour obtenir une certaine exactitude dans la détermination du p_H. Pour y parvenir, nous examinerons d'abord l'influence qu'un changement Δp_H de l'électrolyte d'une électrode à quinhydrone exercera sur le potentiel. Cette relation nous indiquera l'influence d'une erreur de la valeur mesurée de π sur la valeur calculée du p_H. Dans le tableau V, on trouvera la relation entre Δp_H et $\Delta\pi$ à 13°, 18° et 37°.

TABLEAU V.

Δp_H	$\Delta\pi$ en millivolts		
	13°	18°	23°
0.01	0.57	0.58	0.59
0.02	1.14	1.15	1.17
0.03	1.70	1.73	1.76
0.04	2.27	2.31	2.35
0.05	2.84	2.89	2.94
0.10	5.68	5.77	5.87

On voit que l'influence sur $\Delta\pi$ ne change que faiblement en même temps que la température.

En comparant les tableaux IV et V, on voit que si l'on veut s'assurer d'une exactitude de ±0.01 en p_H, on peut tolérer une erreur d'environ 0.58 millivolt, ou, à $(p_{H(2)}-p_{H(1)}) = 1$, une exactitude de ±2° C suffira, tandis que, à $(p_{H(2)}-p_{H(1)}) = 7$, la température doit être définie à ±0.4° C. La ligne en escalier supérieure dans le tableau IV indique le seuil sous lequel on ne doit pas passer, si l'on veut se garantir d'écarts plus élevés que 0.01 dans des valeurs du p_H. Si, au contraire, on peut se contenter d'une exactitude de 0.05 pour p_H, la ligne inférieure marque ce seuil. Mais, en sortant des valeurs de p_H du seuil on peut aisément calculer les potentiels maxima, et les valeurs maxima de $\Delta\pi$ que l'on peut tolérer.

A la fin de ce mémoire (chapitre XIV) se trouve un tableau qui indique la relation à 18° C entre des valeurs de π et du p_H cherché d'une pile formée d'une électrode étalon à quinhydrone et d'une électrode à examiner. On trouvera-là aussi un autre tableau qui indique jusqu'à quel potentiel on peut se servir du premier de ces tableaux, pour diverses températures s'écartant de la température de 18° C, pour atteindre soit une exactitude de 0.01 en p_H, soit une exactitude de 0.05.

Avant de finir ce chapitre, j'attirerai l'attention sur l'influence de la température sur la *stabilité* des électrodes. A 18° les électrodes gardent bien leur potentiel pendant 12 heures ou davantage. Mais à des températures plus élevées, elles deviennent moins stables. Ainsi j'ai examiné avec M. Jakob Blom (13) la stabilité de l'électrode en HCl 0,1 *n*, KCl 0,5 *n* et en HCl 0.6 *n* à 37° C. Nous avons observé un abaissement d'environ 0.3 millivolt par heure, sans doute causé par l'action de H^+ et de Cl^- sur la quinhydrone. Des électrodes faites avec de l'acide chlorhydrique 0.1 *n* étaient beaucoup plus stables.

VI. — Domaine d'application de l'électrode a quinhydrone.

Comme l'électrode à quinhydrone est surtout utile pour la détermination du p_H et comme elle remplace, dans de telles recherches, l'électrode à hydrogène, c'est avec celle-ci qu'il faut la comparer au point de vue de la commodité, de l'exactitude et de leurs domaines d'applications, qui dépendent de ces deux facteurs.

Quant à la commodité, il va de soi que l'électrode à quinhydrone est de beaucoup plus facile et rapide à monter que l'électrode à hydrogène. Les électrodes polies sont plus commodes que les électrodes couvertes de noir de platine. Les vases électrodes de l'électrode à quinhydrone sont moins compliqués que ceux de l'électrode à hydrogène. De plus, en se servant de l'électrode à quinhydrone on n'a pas besoin d'un courant d'hydrogène pur et la pression atmosphérique est sans influence sur le potentiel de l'électrode à quinhydrone. Enfin, le potentiel exact de l'électrode à quinhydrone s'établit à l'instant où l'électrode atteint la température désirée, tandis que l'électrode à hydrogène n'obtient son potentiel exact et définitif qu'au bout d'un certain temps, qui surpasse souvent une demi-heure ou davantage.

L'exactitude moyenne des deux électrodes est la même, 0.0005 volt, ce qui est pour ces deux électrodes l'accord moyen entre des déterminations faites dans différents laboratoires. Mais dans des cas spéciaux on peut, avec les deux électrodes, parvenir à une exactitude plus élevée. En se servant toujours des mêmes instruments, l'expérimentateur expert parviendra aisément à reproduire les potentiels de certaines piles entre les limites de quelques centièmes de millivolt. Mais, il faut toujours bien considérer que l'exactitude avec laquelle on peut reproduire les potentiels de certaines piles n'est pas nécessairement égale à l'exactitude *absolue* des déterminations. Celle-ci dépendra non seulement de la reproduction identique des piles en question, mais en même temps de

l'exactitude des thermomètres, dont on se sert (voir chapitre V), et de l'exactitude absolue de la pile étalon qui sert de base pour les potentiels, ainsi que de l'exactitude des autres parties des instruments utilisés pour les déterminations.

Il sera donc inutile de s'arrêter aux écarts de quelques dixièmes de millivolt entre les déterminations de potentiels faites dans différents laboratoires. Et je pense qu'il est bon d'éviter, dans des indications numériques, ces dernières décimales que l'on trouve trop souvent dans des travaux que leur exactitude ne justifie pas.

Les deux électrodes ont leurs domaines spéciaux d'application. Au fur et à mesure que l'on s'approche des limites de ces domaines ou même qu'on les surpasse, l'exactitude diminue.

L'électrode à quinhydrone convient pour des solutions aqueuses, qui sont acides, neutres ou alcalines jusqu'à $p_H = 8,5$. Mais dans les liquides alcalins l'erreur inhérente au potentiel trouvé peut être de plusieurs millivolts. Néanmoins, cette exactitude sera suffisante dans beaucoup de cas pratiques, parce que l'échantillonnage de matières à examiner, ne prétend pas à une exactitude plus élevée.

L'électrode à quinhydrone s'emploie avantageusement dans des solutions contenant des acides volatils tels que l'acide carbonique. Il va de soi que l'on ne peut pas se servir de l'électrode à hydrogène simple dans de telles solutions, parce que le courant d'hydrogène en enlèverait, peu à peu, l'acide volatil, ce qui changerait la valeur du p_H. Pour appliquer l'électrode à hydrogène à de telles solutions, dont beaucoup sont de grande importance pour la physiologie et la biologie, il faut donc se servir d'instruments qui rendent possible une saturation préalable d'hydrogène du composant volatil, sous la pression de ce composant dans le liquide à examiner.

De plus, l'électrode à quinhydrone donne de bons résultats en présence de beaucoup d'espèces chimiques, qui seraient réduites dans l'électrode à hydrogène. C'est grâce à sa faible force réductrice que l'électrode à quinhydrone présente cet avantage.

Cette qualité de l'électrode à quinhydrone se manifeste d'une façon surprenante dans quelques expériences faites avec des électrodes, dont l'électrolyte était HNO^3 0,1 n ou HCl 0,1 n ou un mélange de ces deux acides. J'ai mesuré ces électrodes par rapport à une électrode à calomel 3.5 normale, l'électrode à hydrogène ne convenant pas pour l'acide nitrique. Les piles mesurées étaient donc du type :

$$\text{Pt} \left| \begin{array}{c} \text{Quinhydrone, HCl ou} \\ \text{HNO}^3 \text{ ou HCl + HNO}^3 \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 3.5\ n \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{KCl Hg}^2\text{Cl}^2 \\ 3.5\ n \text{ solide} \end{array} \right| \text{Hg}$$

Les tableaux VI et VII ci-dessous montrent un excellent accord entre les électrodes, et une grande stabilité.

Je mentionnerai encore, à titre d'exemple, que l'électrode s'applique également bien à des solutions d'espèces chimiques non saturées, comme l'acide acrylique, les acides crotonique, fumarique ou maléique et même à une solution d'acide phénylpropiolique.

TABLEAU VI.
Quinhydrone-calomel 3.5-n. 18°.

Acide	Normalité	0 h.	0h 30m	28h 30m
HCl	0.1	0.3880	0.3880	0.3878 volt
—	—	0 3879	0.3880	0.3875 —
HNO^3	—	0.3880	0.3877	0.3871 —
—	—	0.3881	0.3877	»

TABLEAU VII.
Quinhydrone-calomel 3.5-n. 18°.

Acide	Normalité	0 h	0h 40m	21 h.
HCl	0.1	0.3882	0.3880	0.3880 volt
—	—	0.3882	»	»
HCl + HNO^3...	—	0.3882	0.3881	»
— ...	—	0.3881	0.3880	0.3880 —
— ...	—	0.3882	0.3881	0.3879 —

Elle s'applique aussi à des solutions d'acides halogénés tels que l'acide chloracétique ou iodopropionique ou l'acide dibromosuccinique (6). Tous ces corps s'opposent à l'emploi de l'électrode à hydrogène, parce qu'ils seraient réduits par l'action de l'hydrogène en présence du catalyseur qui est le noir de platine.

On trouve cependant des corps auxquels on ne peut appliquer ni l'électrode à quinhydrone ni l'électrode à hydrogène, par exemple des solutions de sels ferriques, d'acide chromique ou d'acide sulfureux. Quant à l'électrode à quinhydrone, elle est influencée par ces corps, parce qu'ils donnent lieu à une transformation de l'un ou l'autre des composants de la quinhydrone, de telle façon que l'on ne conserve pas des concentrations équimoléculaires de quinone et d'hydroquinone, ce qui provoque un changement du potentiel de l'électrode. Quant à l'électrode à hydrogène, elle ne permettrait pas d'obtenir des résultats exacts dans des solutions contenant des corps oxydants.

Outre ces influences, il faut encore considérer deux actions d'importance spéciale pour les applications de l'électrode, savoir celle d'une réaction alcaline sur l'hydroquinone et celle d'une concentration élevée en corps dissous ou d'un solvant non aqueux sur l'affinité d'hydrogénation de la quinone.

Nous allons considérer ces influences dans les chapitres suivants.

VII. — Sur l'application de l'électrode a quinhydrone aux solutions alcalines.

Dans les considérations précédentes, nous avons supposé que, dans une solution de quinhydrone, les concentrations de quinone et d'hydroquinone sont identiques. Cette supposition est valable non seulement pour des solutions acides ou neutres mais aussi pour des solutions faiblement alcalines. Mais à partir d'une certaine alcalinité, il faut considérer que l'hydroquinone est un acide qui peut subir une dissociation électrolytique.

La constante de la dissociation primaire :

$$C^6H^4O^2H^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2H^- + H^+$$

a, suivant les mesures d'Euler et de Bolin, la valeur 1.1×10^{-10}, tandis que Sheppard a trouvé la valeur 1.75×10^{-10}. Pour la dissociation secondaire :

$$C^6H^4O^2H^- \rightleftarrows C^6H^4O^{2--} + H^+$$

Sheppard a trouvé la valeur 4×10^{-12}. Par conséquent, dans des solutions assez alcalines, se trouveront non seulement de la quinone et de l'hydroquinone, mais, en même temps, les ions $C^6H^4O^{2-}$ et $C^6H^4O^2H^{--}$ en quantités non négligeables. Outre la réaction électromotrice :

$$C^6H^4O^2H^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2 + 2H^+ + 2\theta$$

on aura donc les réactions électromotrices :

$$C^6H^4O^2H^- \rightleftarrows C^6H^4O^2 + H^+ + 2\theta$$

et

$$C^6H^4O^{2--} \rightleftarrows C^6H^4O^2 + 2\theta$$

Mais comme dans la solution, il y a équilibre entre $C^6H^4O^2H^2$, $C^6H^4O^2H^-$, $C^6H^4O^{2--}$, $C^6H^4O^2$ et H^+, les trois réactions électromotrices donneront un même potentiel. Pour estimer l'influence qu'exerce sur le potentiel une certaine alcalinité, il suffira donc de considérer l'influence de la réaction alcaline sur une de ces réactions. Dans ce but, nous allons choisir la première des trois réactions.

Dans le chapitre III, nous avons vu que le potentiel entre une électrode à quinhydrone et une électrode à hydrogène, dont les valeurs de p_H sont identiques, est :

$$\pi = 0.0000992 \cdot T \cdot \log \frac{P}{K} \cdot \frac{[C^6H^4O^2]}{[C^6H^4O^2H^2]}$$

Dans des solutions alcalines, la concentration de l'hydroquinone ne demeure pas identique à la concentration de la quinone. Au contraire, elle diminue d'une quantité α, à cause de la dissociation de l'hydroquinone ; l'électrode n'aura pas le potentiel π qui cor-

respond à des concentrations équimoléculaires de quinone et d'hydroquinone, mais un autre potentiel π_1, dont la valeur sera :

$$\pi_1 = 0.0000992 \times T \times \log \frac{P}{K} \cdot \frac{[C^6H^4O^2]}{[C^6H^4O^2H^2] - \alpha}$$

où $[C^6H^4O^2H^2]$ indique la concentration totale de l'hydroquinone (dissociée et non dissociée) ; appelons c cette concentration qui est égale à la concentration en quinone, et c_1 la concentration d'hydroquinone non dissociée qui est égale à c-α, on aura alors :

$$\Delta\pi = \pi_1 - \pi = 0.0000992 \times T \times \log \frac{c}{c_1}$$

Il s'agit donc de la détermination de $\log \frac{c}{c_1}$.

Si nous restreignons la tâche à des solutions dans lesquelles la dissociation primaire excède de beaucoup la dissociation secondaire, c'est-à-dire à des solutions pas trop alcalines, c'est la dissociation :

$$C^6H^4O^2H^2 = C^6H^4O^2H^- + H^+$$

qui influe sur la concentration en hydroquinone. C étant la constante de dissociation primaire on aura :

$$C \cdot c_1 = (c - c_1) \times [H^+]$$

ou, en nous servant de la valeur trouvée par Euler et Bolin pour la constante C on aura :

$$\frac{c}{c_1} = 1 + \frac{1.1 \times 10^{-10}}{[H^+]}$$

d'où se calculent les valeurs indiquées dans le tableau VIII pour le rapport entre $\Delta\pi$ et l'alcalinité exprimée par la concentration en ions hydrogène.

TABLEAU VIII.

$[H^+]$	$\Delta\pi$ 18° C.	$\Delta\pi$ 25° C.
10^{-8}	0.00014	0.00014 volt
$10^{-8.5}$	0.00043	0.00044 —
10^{-9}	0.00131	0.00134 —
$10^{-9.5}$	0.00374	0.00383 —
10^{-10}	0.00930	0.00953 —

Si l'on se sert des déterminations de Sheppard, on trouvera à 18° et p_H 8.5 $\Delta\pi = 0{,}00067$. On voit que le potentiel de l'électrode augmente en même temps que l'alcalinité.

On peut donc employer l'électrode à quinhydrone dans des solutions alcalines, jusqu'à $p_H = 8{,}5$, sans que l'erreur due à la dissociation de l'hydroquinone excède 0,01 dans la valeur de p_H. Si l'on se contente d'une exactitude de 0,02-0,03 dans la valeur de p_H, on peut se servir de l'électrode jusqu'à $p_H = 9$. Il faut se rappeler qu'à cause de la dissociation, le potentiel deviendra plus positif. Aussi, si l'on se sert de l'électrode pour l'examen de solutions alcalines,

sans considérer l'influence de la dissociation, on parviendra à des valeurs de p_H, qui sont inférieures au p_H vrai de la solution.

Mais il y a encore d'autres influences, qui peuvent occasionner des erreurs non négligeables.

D'abord, il faut se rappeler que l'hydroquinone, à titre d'acide faible, peut neutraliser une certaine quantité des bases de la solution, ce qui changera le p_H, si la solution n'est pas bien tamponnée. La Mer et Parsons (51), La Mer et Rideal (52), et Conant, Kahn, Fieser et Kurtz (26) ont étudié cette influence expérimentalement et du point de vue théorique. De plus, en partant des valeurs pour les deux constantes de dissociation de Sheppard, La Mer et Parsons ont calculé les corrections Δp_H qu'il faut *ajouter* aux valeurs de p_H trouvées pour des solutions alcalines. Je citerai les rapports suivants :

p_H	7.60	8.00	8.50	9.00	9.50	10.00	11.00
Δp_H....	0.002	0.003	0.01	0.04	0.10	0.23	0.70

Les valeurs de ces corrections ainsi que des comparaisons entre l'électrode à quinhydrone et l'électrode à hydrogène faites par La Mer et Parsons prouvent que dans beaucoup de cas l'électrode s'applique bien jusqu'à $p_H = 8.5$ pour des solutions bien tamponnées. Mais je suis d'avis qu'un certain soin est toujours à recommander, quand il s'agit de solutions alcalines.

Enfin, il faut considérer que l'oxygène de l'atmosphère peut oxyder l'hydroquinone en solution alcaline. La conséquence d'une telle oxydation sera un potentiel plus positif que celui qui correspond à la quinhydrone pure. Mais comme l'électrode atteint son potentiel instantanément, tandis que l'oxydation est assez lente, si l'on n'agite pas la solution avec de l'air, on réussit le plus souvent aisément à mesurer des potentiels, qui ne sont pas encore sensiblement influencés par une telle oxydation. La vitesse de l'oxydation a été examinée par La Mer et Rideal (52).

Quant à l'action d'autres oxydants, voir le chapitre VI.

VIII. — Influence de la concentration globale de l'électrolyte sur le potentiel de l'électrode a quinhydrone. Électrode a quino-quinhydrone et électrode a hydro-quinhydrone.

L'application de l'électrode à quinhydrone proprement dite, est restreinte à des solutions diluées, c'est-à-dire jusqu'à 0.1-0.2 moléculaires. Dans des solutions plus concentrées, le potentiel de l'électrode dépend non seulement de la concentration en ions hydrogène, mais en même temps des concentrations des autres composants de la solution.

Dans le chapitre III, nous avons vu que la réaction électromotrice de l'électrode s'exprime par :

$$C^6H^4O^2 + 2H^+ + 2\ominus \longrightarrow C^6H^4O^2H^2$$

et *vice versa*, or, ce ne sont que la quinone, l'hydroquinone, les ions

hydrogène et les électrons, qui entrent dans cette expression. D'où vient donc l'influence des autres composants de la solution ?

Pour comprendre l'origine de cette influence, il faut se rappeler que la réaction électromotrice de l'électrode à quinhydrone est une transformation de quinone *dissoute* en hydroquinone *dissoute* et *vice versa.* Il va de soi que l'on ne doit point supposer que les affinités de ces transformations et, par conséquent, les potentiels des électrodes soient indépendants de la composition du solvant.

Des déterminations des voltages de piles du type :

$$Pt \mid \text{Quinhydrone, électrolyte, } H^2 \mid Pt$$

ont prouvé qu'il existe une influence des corps dissous, outre celle des ions hydrogène, sur le voltage de telles piles. Cette influence est généralement négligeable, si la concentration totale de la solution n'est que 0.2 normale. Dans des solutions plus concentrées l'influence devient remarquable. S. P. L. Sœrensen et ses collaborateurs (75) ont mesuré une série de piles et traité la question du point de vue de la théorie des activités (voir aussi Linderstrœm-Lang (56)). Le tableau IX contient des valeurs trouvées par Sœrensen et ses collaborateurs (75), par Biilmann et Lund (7) et par Biilmann et Blom (13) pour des électrolytes plus concentrés que 0.1 moléculaire.

TABLEAU IX.

Quinhydrone-hydrogène.

Temp.	Electrolyte		Sørensen	Biilmann et Lund	Biilmann et Blom
18°	0.2-*n*-HCl,				0.7039
—	0.1-*n*-HCl,	0.1-*n*-KCl			0.7039
—	0.01-*n*-HCl,	0.49-*n*-NaCl	0.7641		
—	0.01-*n*-HCl,	0.99-*n*-NaCl	0.7025		
—	0.01-*n*-HCl,	1.99-*n*-NaCl	0.6988	0.6978	
—	0.01-*n*-HCl,	2.99-*n*-NaCl	0.6961		
—	0.01-*n*-HCl,	3.99-*n*-NaCl	0.6933	0.6921	
—	0.50-*n*-HCl			0.7029	
—	0.50-*n*-H^2SO^4			0.7039	
—	0.50-*n*-HCl,	0.50-*n*-NaCl		0.7069	
37°	0.10-*n*-HCl,	0.50-*n*-KCl			
—	0.60-*n*-HCl				0.6891
					0.6887

Les électrodes à quinhydrone furent mesurées à 18°,0 par rapport à des électrodes à hydrogène (760 mm. Hg). On voit que les potentiels s'écartent tellement de la valeur moyenne de 0.7044 des déterminations dans le tableau I, que l'on ne peut pas se servir de la formule déduite de cette valeur pour la détermination des concentrations en ions hydrogène (chapitre II), s'il s'agit de solutions non diluées. De plus, on voit que l'écart augmente au fur et à mesure

que la concentration globale croît, et que le potentiel de l'électrode devient moins positif par suite de l'influence des corps dissous dans les solutions examinées. Mais il y a d'autres corps, qui exercent une influence inverse de celle que nous venons d'examiner. Linderstrœm-Lang a, dans une recherche récente (58), montré qu'une concentration assez élevée en sulfate d'ammonium change le potentiel de l'électrode à quinhydrone de telle façon qu'il devient plus positif.

Dans le tableau X on trouvera les résultats des recherches très exactes de Linderstrœm-Lang (58) et de Langseth Jensen et moi-même (15, 16) sur l'influence de concentrations n'excédant pas 0,1 moléculaires sur les potentiels des piles à 18°.

TABLEAU X.

Electrolyte	π	
	Linderstrœm-Lang	Biilmann et Langseth Jensen
0.01-n-HCl.............	0.70471 (1)	0.70479 ± 0.00002
0.02-n-HCl.............	0.70464	
0.05-n-HCl.............	0.70456	
0.10-n-HCl.............	0.70446 (2)	0.70439 ± 0.00004
0.01-n-HCl, 0.09-n-KCl.	0.70423 (3)	0.70416 ± 0.00006

(1) Variations entre 0.70464 et 0.70475.
(2) Variations entre 0.70443 et 0.70449.
(3) Variations entre 0.70411 et 0.70432.

Les deux séries de mesures ont été faites dans des laboratoires différents et avec des appareils complètement différents. On en verra le détail dans les mémoires cités. L'accord entre les valeurs est tel que l'on ne saurait préférer ni l'une ni l'autre des deux séries, mais seulement en tirer la conclusion que la reproductibilité de l'électrode est parfaite.

Je mentionnerai enfin que j'ai observé qu'une solution de quinhydrone, dans de l'eau pure, n'est pas stable. Aussi, ne peut-on pas faire une électrode exacte en mélangeant une solution de quinhydrone dans l'eau distillée avec un acide, mais bien en mélangeant avec de l'eau distillée une solution de quinhydrone dans un acide dilué.

Dans beaucoup de cas on peut aisément se faire des tables qui permettent de corriger les valeurs mesurées de l'influence des corps dissous. Ce procédé doit être pratiqué, quand il s'agit de séries de recherches de solutions, dont la composition est connue (voir chap. IX). Mais, dans les cas où l'on ne connaît pas la composition de la solution à examiner on ne peut pas se servir de cette méthode. On peut employer alors des électrodes dont les réactions électromotrices ne sont pas la transformation de quinone dissoute en

hydroquinone dissoute et la réaction inverse, mais des transformations de corps *solides*, *non dissous*, en d'autres corps solides. Dans ces circonstances, l'affinité de la réaction et, par conséquent, le potentiel ne peuvent pas être influencés par les constituants de l'électrolyte, qui n'entrent pas dans la réaction électromotrice. Ces conditions seront réalisées dans des électrodes faites à l'aide d'une solution saturée de quinhydrone et de l'un ou l'autre de ses composants (quinone ou hydroquinone) et contenant de plus un excès des corps dissous, de façon que ces corps soient présents à l'état solide dans l'électrode en question.

Comme la préparation d'une solution saturée demande toujours quelque temps, nous nous sommes efforcé, M. Hakon Lund et moi, de mettre en œuvre un mode opératoire plus commode (7). Considérant que le potentiel de l'électrode doit être déterminé exclusivement par la composition de la partie de la solution, qui est en contact avec le platine de l'électrode, nons avons été amené à imaginer un dispositif, qui permette la préparation des solutions dans les vases électrodes eux-mêmes. Nous avons construit deux électrodes saturées. L'une de ces électrodes contient de la quinone et de la quinhydrone à l'état solide. Elle sera appelée *l'électrode à quino-quinhydrone*. L'autre, contenant et de l'hydroquinone et de la quinhydrone à l'état solide, sera appelée *l'électrode à hydroquinhydrone*.

Pour ces électrodes, nous employons des vases électrodes du genre de celui représenté par la figure 5. On voit qu'ils sont munis à la partie inférieure d'un étranglement B dont la largeur n'excède pas de beaucoup celle du tube de verre portant le fil de platine *b*

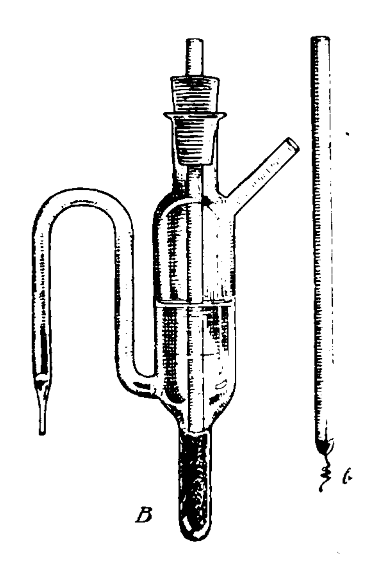


Fig. 5.

qui remplace la lame de platine de l'électrode à quinhydrone. On monte l'électrode en agitant pendant quelques instants un mélange finement pulvérisé d'environ 0gr,1 de quinhydrone et de 0gr,1-0gr,5 de quinone ou 1 gr. d'hydroquinone avec environ 15 cc. de la solution à examiner. Le mélange de ces corps et du liquide est versé dans le vase. On place le tube portant le fil de platine de façon que le fil se trouve dans la partie inférieure de l'étranglement du vase, et on laisse reposer les solides du mélange, afin que le fil de platine soit entièrement plongé dans le mélange du liquide et des corps solides. Ainsi on réussit à humecter le fil de platine d'une solution saturée de ces corps, bien que d'autres parties du liquide n'en soient pas saturées.

L'électrode à quino-quinhydrone.

Une pile formée d'une électrode à quino-quinhydrone et d'une électrode à hydrogène, qui, toutes les deux, contiennent le même électrolyte, sera représentée par le symbole :

$$+ \text{Pt} \mid \text{Quinone, quinhydrone (solides), électrolyte, } H^2 \mid \text{Pt} -$$

L'électrode à quino-quinhydrone est positive par rapport à l'électrode à hydrogène. La réaction électromotrice de la pile est d'abord identique à celle de l'électrode à quinhydrone, c'est-à-dire une transformation de quinone dissoute en hydroquinone dissoute. Puis, l'hydroquinone se combine avec de la quinone en formant de la quinhydrone, qui se précipite, parce que la solution est d'avance saturée de quinhydrone, et il se dissout une quantité de quinone en échange de la quinone enlevée de la solution. Ainsi la réaction totale devient une transformation de quinone *solide* en quinhydrone *solide* :

$$\underset{\text{(Solide)}}{2C^6H^4O^2} + 2H^+ + 2\theta \rightarrow \underset{\text{(Solide)}}{C^6H^4O^2, \ C^6H^4O^2H^2}$$

Le tableau XI contient des résultats de mesures, que j'ai faites en collaboration avec M. Hakon Lund (7), en déterminant les potentiels d'électrodes à quino-quinhydrone par rapport à des électrodes à hydrogène à 18°.

L'accord entre les diverses valeurs de π est excellent. Les électrodes atteignent rapidement les potentiels définitifs, et elles sont bien stables. Cela prouve que la saturation parfaite dans la partie du liquide, qui entoure le fil de platine, se fait sans difficulté et que l'on réalise par le dispositif décrit une électrode dont la réaction électromotrice s'opère entre des corps solides.

Je n'ai examiné l'électrode à quino-quinhydrone qu'à 18°. Dans des recherches très intéressantes sur la constante chimique de l'hydrogène, récemment publiées par Erling Schreiner (72), qui s'est servi des électrodes de cette sorte-ci, on trouvera des indications sur le coefficient de température de l'électrode à quino-

TABLEAU XI.

Pt | Quinone, quinhydrone, électrolyte, H^2 | Pt
(Solides)

Electrolyte	Heure	π		Moyennes
0.1 *n* HCl	0h 45m	0.7563	0.7564	0.7564
—	1 15	0.7563	0.7564	
0.5 *n* H^2SO^4...	1 25	0.7558	0.7560	0.7561
— ...	1 55	0.7558	0.7560	
— ...	4 15	0.7562	0.7558	
— ...	5 15	0.7565	0.7561	
0.5 *n* HCl et 0.5 *n* NaCl..	0 15	0.7562	0.7560	0.7561
	0 30	0.7562	0.7561	
	1 00	0.7562	0.7561	
		Moyenne......		0.7562

quinhydrone. E. Schreiner a mesuré les potentiels de la pile :

Pt | Quinone, quinhydrone (solides), $H^2SO^4 2n$, H^2 | Pt

à des températures entre 5° et 18°. Il a trouvé qu'entre 5° et 15° le potentiel de cette pile est déterminé par la formule ;

$$\pi = 0.77059 - 0.000842 \times t$$

L'écart entre les potentiels mesurés et les valeurs calculées n'excède pas 0vol,00036. Une extrapolation jusqu'à 18° nous donnerait 0volt,7564 au lieu de 0volt,7562, qui est la valeur moyenne du tableau XI. Par extrapolation jusqu'à 25° on aura 0,7495 d'après la formule de E. Schreiner. Dans une communication récente de H. K. Rœrdam (66) on trouve la valeur mesurée de 0volt,7501 pour 0,3-*n*-HCl à 25°. Il semble donc que la formule de E. Schreiner soit valable jusqu'à 25°, quand on peut se contenter de l'exactitude usuelle d'environ 0volt,0005.

Les formules qui s'appliquent à l'électrode à quino-quinhydrone pour la détermination du p_H se trouvent dans le chapitre XIV.

L'électrode à hydro-quinhydrone.

Par analogie avec la réaction électromotrice de l'électrode à quino-quinhydrone, la réaction électromotrice de l'électrode à hydro-quinhydrone consiste en une hydrogénation de l'un des constituants de la solution, mais dans ce cas, c'est une transformation de quinhydrone solide en hydroquinone solide :

$$\underset{\text{(Solide)}}{C^6H^4O^2, C^6H^4O^2H^2} + 2H^+ + 2\ominus = \underset{\text{(Solide)}}{2C^6H^4O^2H^2}$$

Dans les tableaux XII-XIV, on trouvera les potentiels observés (Biilmann et Lund (7) à 18° pour des piles du type:

Pt | Hydroquinone, quinhydrone (solides), électrolyte, H^2 | Pt

Une comparaison entre le tableau XI et les tableaux XII-XIV fait apercevoir que les potentiels de l'électrode à hydroquinhydrone sont

TABLEAU XII.

Pt | Hydroquinone, quinhydrone (Solides), HCl, H^2 | Pt

Electrolyte	Heure	π		Moyennes
HCl, 0.1 *n*.....	1h00m	0.6175	0.6174	0.6177
—	1 45	0.6174	0.6174	
HCl, 0.1 *n*.....	0 30	0.0678	0.6181	
—	1 00	0.6177	0.6179	
HCl, 0.5 *n*.....	2 25	0.6178	0.6173	0.6176
—	3 15	0.6178	0.6175	
—	6 00	0.6177	0.6175	
—	18 00	0.6176	0.6174	
HCl, 1.0 *n*.....	1 00	0.6172	0.6171	0.6174
—	2 00	0.6174	0.6174	
—	3 30	0.6174	0.6174	
			Moyenne.. ...	0.6176

TABLEAU XIII.

Pt | Hydroquinone, quinhydrone (Solides), HCl, NaCl, H^2 | Pt

Electrolyte	Heure	π		Moyennes
HCl, 0.1 *n* et NaCl, 0.9 *n*.	0h30m	0.6183		0.6181
	1 30	0.6182		
	2 30	0.6180		
	6 30	0.6180		
	27 00	0.6180		
	46 00	0.6180		
HCl, 0.5 *n* et NaCl, 0.5 *n*.	1 15	0.6174	0.6176	0.6176
	1 30	0.6176	0.6177	
	2 15	0.6176	0.6178	
			Moyenne......	0.6179

TABLEAU XIV.

Pt | Hydroquinone, quinhydrone, H^2SO^4, H^2 | Pt
(Solides)

Electrolyte	Heure	π		Moyennes
H^2SO^4, 0.1 *n*..	$0^h 45^m$	0.6180	0.6181	0.6181
— — ..	1 15	0.6180	0.6181	
H^2SO^4, 0.5 *n*..	1 00	0.6183	0.6185	0.6183
— — ..	1 45	0.6182	0.6184	
— — ..	2 45	0.6181	0.6184	
H^2SO^4, 1.0 *n*..	0 45	0.6176		0.6178
— — ..	1 15	0.6177		
— — ..	1 30		0.6179	
— — ..	2 00		0.6180	
— — ..	19 15	0.6176		
— — ..	20 00		0.6176	
		Moyenne......		0.6181

encore mieux définis et plus stables que ceux de l'électrode à qninoquinhydrone. E. Schreiner a, au cours de ses recherches, observé cette différence entre les deux électrodes. Il a exécuté sur l'électrode à hydroquinhydrone des recherches extrêmement exactes, qui font un supplément très important aux recherches de M. Hakon Lund et moi-même, parce que E. Schreiner a déterminé le coefficient de température de l'électrode.

La pile examinée par E. Schreiner est :

Pt | Hydroquinone, quinhydrone (solides), H^2SO^4 2*n*, H^2 | Pt

Trois électrodes préparées avec un soin spécial (voir les indications dans le mémoire cité de E. Schreiner) furent mesurées par rapport à l'électrode à hydrogène à 12°, puis à 22° et à 32°, puis de nouveau successivement à 22° et à 12°. Du tableau des 5 séries de déterminations j'ai dressé le tableau XV pour montrer les valeurs moyennes des 5 séries.

L'accord entre les valeurs est remarquable. Les moyennes de chacune des 5 séries ne s'écartent que de 0^{volt},00001. L'accord entre les valeurs de la première et de la dernière série à 12° est de 0^{volt},00002 pour l'électrode I, et de 0^{volt},00000 pour les électrodes II et III, et cet accord est atteint malgré le chauffage des électrodes à 22° et à 32° et malgré l'espace de 5 jours qui s'est écoulé entre les 2 séries de déterminations. En partant de ces déterminations,

TABLEAU XV.

Hydro-quinhydrone ; H^2SO^4 2-*n* ; hydrogène.

Série	Température	π		
		I	II	III
1.............	12° C	0.62147	0.62146	0.62146
2.............	22	0.61505	0.61504	0.61505
3.............	32	0.60855	0.60855	0.60855
4.............	22	0.61487	0.61487	0.61488
5.............	12	0.62145	0.62146	0.62146

E. Schreiner a calculé que le coefficient de la pile en question est :

— 0.000651 volt par degré entre 12° et 22° et
— 0.000641 — — 22 et 32

A l'aide du premier de ces coefficients on calcule le potentiel à 18° ; il est égal à 0^{volt},6176, ce qui s'accorde assez bien avec la moyenne des valeurs citées dans le tableau XIV pour des solutions de H^2SO^4 *n* (0^{volt},6178).

Les formules qui s'appliquent à l'électrode à hydro-quinhydrone pour la détermination de p_H se trouvent dans le chapitre XIV.

IX. — Correction pour l'influence des sels.

Si l'on veut appliquer l'électrode à quinhydrone simple à l'examen de solutions d'une concentration tellement élevée que l'influence de la concentration sur le potentiel ne soit pas négligeable, il arrivera souvent que l'on peut calculer les corrections nécessaires à l'aide des tableaux publiés par Linderstrœm-Lang (56, 58). Les corrections proviennent du fait que, à proprement parler, ce n'est pas de la proportion entre les concentrations stœchiométriques en quinone et en hydroquinone que dépend le potentiel de l'électrode, mais de la proportion entre les activités des dits corps. Les activités dépendent non seulement de la concentration de la quinhydrone, mais, en même temps des concentrations des sels ou acides dissous dans le solvant. Les concentrations des solutions saturées de quinone ou d'hydroquinone varient donc avec la composition du solvant. Toutes les solutions saturées en divers solvants se trouvent en équilibre avec de la quinone ou de l'hydroquinone à l'état solide, c'est-à-dire qu'elles ont la même activité, même si elles ont des concentrations diverses.

Et, comme les solubilités de la quinone et de l'hydroquinone ne sont pas influencées en même proportion par les corps dissous, la fraction :

$$\frac{\text{activité de quinone}}{\text{activité d'hydroquinone}}$$

peut s'écarter essentiellement de la valeur 1, qui est la valeur de la fraction :

$$\frac{\text{concentration en quinone}}{\text{concentration en hydroquinone}}$$

quand il s'agit d'une solution de quinhydrone.

Dans de l'eau pure, la proportion entre les activités est égale à la proportion entre les concentrations, c'est-à-dire 1 pour la quinhydrone. Et, dans des solutions assez diluées, la proportion entre les activités des deux composants de la quinhydrone ne s'écarte pas tellement de la valeur 1 que l'on ne puisse négliger l'écart et faire les calculs avec les concentrations stœchiométriques au lieu des masses actives.

Mais, dans des solutions plus concentrées, la fraction (activité de quinone)/(activité d'hydroquinone) variera essentiellement avec les concentrations et avec l'espèce des corps dissous. La cause doit être due à des attractions intermoléculaires. Généralement, des ions diminueront la solubilité de la quinone et de l'hydroquinone, ce qui veut dire qu'ils augmentent l'activité de ces deux corps, mais, comme il est expliqué ci-dessus, non pas au même degré.

Quant à l'influence sur le potentiel de l'électrode à quinhydrone, nous mentionnerons qu'il devient *moins positif* avec NaCl, KCl, NH^4Cl, RbCl et CsCl; et que l'influence *diminue* de NaCl à CsCl, pour lequel l'influence est voisine de zéro. Au contraire, le potentiel est changé en *direction positive* par les sels Na^2SO^4, K^2SO^4, Rb^2SO^2, Am^2SO^4 et Cs^2SO^4 et l'influence *augmente* de Na^2SO^4 à Cs^2SO^4.

A l'aide de déterminations des solubilités de la quinone et de l'hydroquinone, dans des solutions de sels ou d'acides de concentrations variées, on peut déterminer les coefficients d'activité, f_{Hy} et f_Q, par lesquels il faut multiplier les concentrations d'hydroquinone et de quinone pour parvenir aux activités; on aura donc :

(activité d'hydroquinone) = (concentration d'hydroquinone) $\times f_{Hy}$
et (activité de quinone) = (concentration de quinone) $\times f_Q$

Si l'on désigne par a_{Hy}, a_Q, c_{Hy} et c_Q les activités et les concentrations d'hydroquinone et de quinone, on aura :

$$\frac{a_{Hy}}{a_Q} = \frac{c_{Hy}}{c_Q} \times \frac{f_{Hy}}{f_Q}$$

ou, comme pour la quinhydrone, on aura $c_{Hy} = c_Q$

et
$$\frac{a_{Hy}}{a_Q} = \frac{f_{Hy}}{f_Q}$$

Pour des solutions assez diluées, on peut admettre $f_{Hy}/f_Q = 1$, mais pour des solutions moins diluées, il faut se rendre compte de l'écart de la valeur 1, ce que l'on fait en se servant des valeurs de f_{Hy} et f_Q déterminées expérimentalement pour des sels divers à des concentrations diverses et à des températures différentes.

La correction $\Delta\pi$ qu'il faut appliquer au potentiel mesuré (π_m) pour arriver au potentiel corrigé (π_c) se calcule à 18° par la formule :

$$\Delta\pi = -0.02885 . \log \frac{f_{Hy}}{f_Q} \qquad (1)$$

et la correction se fait par la formule :

$$\pi_c = \pi_m + \Delta\pi \qquad (2)$$

Il faut se rappeler que π_m indique de combien le potentiel de l'électrode étalon est plus élevé (plus positif) que celui de l'électrode examinée, tandis que π_c indique le potentiel que l'on devrait trouver, si le potentiel de l'électrode à quinhydrone n'était pas influencé par la concentration en sels, mais dépendait exclusivement de la concentration en ions hydrogène, ce qui correspondrait à $f_{Hy} = f_Q$.

Pour éviter des erreurs en appliquant les corrections aux mesures, il sera utile de regarder le rapport entre l'influence des sels sur les potentiels mesurés et l'influence des corrections sur les valeurs des potentiels.

Supposons d'abord $f_{Hy} > f_Q$. Alors le potentiel de l'électrode examinée est plus négatif qu'il ne devrait l'être si $f_{Hy} = f_Q$, c'est-à-dire que le potentiel de l'électrode examinée est, par l'influence des sels, déplacé en direction négative.

Le potentiel π_m peut être positif ou négatif.

Si π_m est positif, on aura mesuré un potentiel dont la valeur est trop grande et, par conséquent, la correction doit conduire à un potentiel corrigé dont la valeur est moins élevée que π_m. Cela s'accorde avec la formule (2) ci-dessus, parce que, quand $f_{Hy} > f_Q$, la valeur de $\Delta\pi$ sera négative.

Si, au contraire, π mesuré est négatif, la valeur numérique du potentiel mesuré est moins élevée qu'elle ne devrait être si $f_{Hy} = f_Q$. Alors il faut faire la correction en augmentant la valeur numérique, ce qui résulte aussi de la formule (2) parce que, dans ce cas π_m et $\Delta\pi$ sont négatifs.

Dans le cas où $f_{Hy} < f_Q$, la valeur du logarithme sera négative, ou bien $\Delta\pi$ sera positif, ce qui s'accorde avec le fait que dans ce cas, les influences sur les potentiels seront de direction inverse à celles que nous venons de considérer.

La formule (2) s'applique donc à toutes les conditions possibles.

Pour le travail pratique il sera plus utile de connaître la correction du p_H, qui à 18° se calcule par la formule :

$$\Delta p_H = \frac{\Delta\pi}{0.0577} = -0.5 \log \frac{f_{Hy}}{f_Q}$$

et qui s'applique suivant la formule :

$$p_{Hc} = p_{Hm} + \Delta p_H$$

où p_{Hc} indique la valeur corrigée, tandis que p_{Hm} est la valeur de p_H qui correspond à π_m.

Les corrections se calculent avec une exactitude approximative mais suffisante pour une série de sels examinés par Linderstrøm

Lang. Mais dans beaucoup de cas, on se sert plus facilement des valeurs approximatives k_{Hy} et k_Q calculées aussi par Linderstrœm Lang selon l'expression :

$$\Delta p_H = -0.5 \log \frac{f_{Hy}}{f_Q} = -0.5(k_{Hy} - k_Q) \cdot c_n$$

où c_n indique le titre (la normalité) de la solution.

Dans le tableau XVI on trouvera quelques-unes des valeurs les plus importantes de k_{Hy} et k_Q à 18°.

TABLEAU XVI.

	k_{Hy}		k_Q	
	Cl^-	1/2 SO^{4--}	Cl^-	1/2 SO^{4--}
H^+	0.108	0.089	— 0.027	0.027
Na^+	0.157	0.156	0.056	0.190
K^+	0.113		0.023	
1/2 Mg^{++}	0.149	0.146		0.179
1/2 Ca^{++}	0.148		0.060	
1/3 Al^{+++}	0.162			

L'emploi du tableau sera expliqué par quelques exemples :

Pour NaCl 0.4 n, on aura :

$$\Delta p_H = -0.5\ (0.157 - 0.56) \times 0.4 = -0.02$$

Pour KCl 2.0 n. ou aura :

$$\Delta p_H = -0.5\ (0.113 - 0.023) \times 2 = -0.09$$

Pour $MgSO^4$ 1.0 n :

$$\Delta p_H = -0.5\ (0.146 - 0.179) = +0.017$$

Pour le sulfate d'ammonium les corrections sont positives. Je citerai d'après Linderstrœm-Lang :

$(NH^4)^2SO^4$......	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0 n
Δp_H............	+0.019	0.038	0.078	0.116	0.156	0.194

Linderstrœm Lang a aussi publié des tableaux de corrections pour l'application de l'électrode à des solutions d'albumines (58). Il sera avantageux de se servir de ces tableaux pour beaucoup de recherches biologiques.

X. — SOLUTIONS NON AQUEUSES.

Le potentiel d'une électrode à quinhydrone, par rapport à l'électrode à hydrogène, n'a pas la même valeur dans une solution non aqueuse que dans une solution aqueuse. C'est ici, comme dans

des solutions aqueuses concentrées, l'influence du solvant sur les activités d'hydroquinone et de quinone, qui change le potentiel.

Erik Larsson (54) a examiné l'électrode à quinhydrone en employant comme solvant de l'alcool éthylique absolu, et il a trouvé que le voltage d'une pile :

$$\text{Pt} \left| \text{ Quinhydrone, } \frac{\text{Electrolyte}}{\text{en solution alcoolique}}, H^2 \right| \text{Pt}$$

est de $0^{volt},724$ à 25°, tandis que des solutions aqueuses diluées présentent une valeur inférieure : $0^{volt},6990$.

Ebert (33, 34) a examiné l'électrode dans l'alcool méthylique bien sec; mais, dans ce cas, s'est manifestée une complication du fait que l'alcool chlorhydrique s'additionne à la quinone, réaction qui, dans des solutions aqueuses, n'a lien que pour des concentrations en acides ou des températures assez élevées. Mais, en se servant d'acides autres que l'acide chlorhydrique, Ebert a réussi à déterminer le potentiel d'hydrogénation de la quinhydrone dissoute dans l'alcool méthylique. La valeur est de $0^{volt}.7244$ à 18°, tandis que des solutions aqueuses présentent la valeur 0,7044 à 18°.

Plusieurs savants ont essayé d'appliquer l'électrode à quinhydrone à des solutions dans des mélanges d'acétone et d'eau (Pring (63), Cray et Westrip (31) et Hakon Lund (59)).

A ma demande, M. Lund vient de faire des mesures supplémentaires à celles qu'il a publiées dans ledit mémoire, de sorte qu'on peut calculer le potentiel d'hydrogénation de la quinhydrone dissoute dans un mélange fait en ajoutant à un mélange de 50 cc. d'acétone pure et 10 cc. HCl 0.1 n une telle quantité d'eau que le volume total sera de 100 cc. à 20°C. Le potentiel d'hydrogénation à 25° fut trouvé égal à 0.6852 volt. Selon Lund la valeur du p_H d'une solution dans l'acétone de la composition indiquée ci-dessus sera à 25°C :

$$p_H = 1.59 + \frac{\pi}{0.0591}$$

où π indique de combien le potentiel d'une électrode à quinhydrone (0,01-n HCl, 0,09-n KCl, solution aqueuse) est supérieur à celui d'une électrode à quinhydrone faite avec la solution à examiner.

XI. — Préparation de la quinhydrone.

Pour la préparation de la quinhydrone, je puis recommander la méthode suivante (Biilmann et Lund, 7), que nous avons employée ici depuis des années.

Une solution de 100 gr. d'alun de fer et d'ammonium dans 300 cc. d'eau chaude (65°) est versée dans une solution chaude de 25 gr. d'hydroquinone (qualité commerciale) dans 100 cc. d'eau. La quinhydrone se précipite sous forme d'aiguilles fines. Le mélange est refroidi avec de la glace; la quinhydrone est filtrée à la trompe et lavée 3-4 fois avec de l'eau froide. La préparation est séchée entre deux feuilles de papier à filtrer. On la sèche à l'air à température

ordinaire pendant 24 heures. Le rendement est de 15-16 gr. de quinhydrone. On peut aussi employer des quantités décuplées.

La préparation contient des traces de fer, qui n'auront aucune influence sur le potentiel, parce que la solution de quinhydrone contiendra le fer sous la forme d'un mélange de sel ferrique et de sel ferreux provoquant justement le même potentiel que la quinhydrone elle-même.

Des recherches soigneuses sur les préparations faites, soit dans notre laboratoire, soit dans d'autres, ont prouvé qu'en se servant du mode opératoire indiqué ci-dessus, on obtient des préparations de quinhydrone dont les potentiels s'accordent excellemment. Avec M. Langseth Jensen, j'ai récemment de nouveau examiné la préparation de la quinhydrone (16). Dans nos essais nous avons employé les quantités de sel ferrique et d'hydroquinone indiquées ci-dessus, mais nous avons varié, entre des limites assez étendues, et les températures, et les concentrations sans parvenir à un écart plus élevé que 0.06 millivolt entre les potentiels de deux préparations, ce qui semble être la limite de l'accord entre deux électrodes dans deux vases électrode différents.

Il va de soi que la grandeur des cristaux de quinhydrone variera suivant les concentrations et les températures employées pendant la préparation. Le mode opératoire que je viens de décrire donne des cristaux faciles à laver, et qui se dissolvent rapidement.

On doit conserver les préparations dans des flacons bruns bouchés à l'émeri. Elles se conservent bien pendant 2 ans ou davantage si elles sont maintenues dans des flacons bien fermés.

Comme je l'ai indiqué ci-dessus, on doit sécher les préparations à température ordinaire pendant 24 heures. J'ajouterai que l'on ne doit point les sécher, ni à des températures trop élevées, ni pendant beaucoup de jours, même à l'air à température ordinaire. La quinhydrone présente une pression non négligeable de vapeur de quinone ; par conséquent, si l'on ne sèche pas la quinhydrone, comme je l'ai indiqué, on peut arriver à des préparations qui, à cause d'une vaporisation de quinone, ne soient pas de la quinhydrone pure, mais plutôt des mélanges de quinhydrone et d'hydroquinone. Il est évident qu'en dissolvant de telles préparations on n'aurait pas, dans la solution, des concentrations équimoléculaires de quinone et d'hydroquinone et, par conséquent, on n'obtiendrait pas les potentiels qui correspondent au potentiel de la quinhydrone pure, mais des potentiels moins positifs. L'écart entre des électrodes faites avec des préparations qui contiennent un excès d'hydroquinone, et ceux de quinhydrone pure se calcule par l'expression :

$$\Delta\pi = 0.0000992 \times T \times \log \frac{[C^6H^4O^2]}{[C^6H^4O^2H^2]}$$

Dans le tableau XVII on trouvera les valeurs de $\Delta\pi$ pour différentes proportions entre les concentrations moléculaires de quinone et d'hydroquinone à 18°. Dans la troisième colonne du tableau se trouve l'influence correspondant sur la valeur calculée du p_H.

Les chiffres du tableau montrent que l'on peut tolérer un écart

assez élevé de la proportion 1 sans introduire dans les mesures une erreur qui excède l'exactitude usuelle de 0.0005 volt. En se servant de l'électrode étalon à quinhydrone pour la détermination du p_H, et

TABLEAU XVII.

$\frac{[\text{Quinone}]}{[\text{Hydroquinone}]}$	$\Delta\pi$ en volts	$-\Delta p_H$
1.01	0.00012	0.002
1.02	0.00025	0.004
1.03	0.00037	0.006
1.04	0.00049	0.008
1.05	0.00061	0.010
1.10	0.00120	0.021
1.20	0.00229	0.040
1.30	0.00329	0.057
1.40	0.00422	0.073
1.50	0.00508	0.088
2.00	0.00869	0.151
10.00	0.02888	0.500

en introduisant la même préparation de quinhydrone dans l'électrode étalon et dans l'électrode à examiner, on peut se garantir des erreurs dues à une faible impureté des préparations de quinhydrone.

XII. — La préparation et le traitement des électrodes métalliques.

La préparation des électrodes métalliques et leur traitement pendant l'emploi est une question d'une certaine importance pour le travail avec l'électrode à quinhydrone.

Pour les électrodes en platine poli, on ne doit pas employer du platine usé, mais les faire avec une plaque de platine neuve et tout à fait propre. Dans la lame seront percés deux minces trous, par lesquels on fait passer un fil de platine. Pour fixer le fil à la lame, on les tiendra près d'une plaque d'acier poli, les rougira par une petite flamme très chaude et on leur donnera un coup avec un marteau d'acier bien nettoyé. Puis le fil de platine sera soudé dans un tube de l'espèce de verre spécialement propre à y souder du platine.

Quant aux dimensions des électrodes, nous employons, généralement, des lames de platine qui ont 30 mm. de longueur et 7 mm. de largeur. Mais nous avons également constaté que des électrodes faites simplement d'un fil de platine suffisent pour donner des potentiels bien définis: pour les électrodes capillaires (chapitre IV) et les électrodes à quino-quinhydrone ou à hydroquinhydrone (chapitre VIII), on se sert de telles électrodes. Cependant, je suis d'avis que les électrodes faites d'une lame de platine sont plus sûres et plus stables que les électrodes faites d'un fil.

Pour rincer les électrodes, il suffira, ordinairement, de les laver

avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau distillée et de les conserver, soit dans de l'eau distillée ou dans de l'acide chlorhydrique dilué, soit à l'état sec, bien préservées contre la poussière.

Néanmoins, il peut arriver que la surface du platine d'une électrode subisse une influence qui la change tellement qu'elle ne donne plus les potentiels exacts. Il faut alors rincer le platine plus soigneusement, ce que l'on fait en traitant les électrodes avec un mélange chaud d'acide sulfurique pur concentré et d'acide chromique. Puis on les lavera avec de l'eau distillée, et, finalement, elles seront chauffées au rouge dans la flamme d'un bec Bunsen à vapeur d'alcool. On ne doit pas les rougir dans une flamme de gaz d'éclairage, parce que le platine est très sensible aux composants sulfurés du gaz. Le chauffage du platine au rouge est une opération assez délicate, qui doit être faite sans provoquer dans le verre des fissures à l'endroit où le fil de platine est soudé dans le tube de verre. De telles fissures étant formées, il peut arriver que de petites quantités du mercure employé pour établir le contact avec l'électrode passent par ces fissures et couvrent une partie du platine, ce qui donnerait naissance à des potentiels faux. Voilà pourquoi il sera utile d'examiner les électrodes, de temps en temps, avec une loupe.

Pour éviter tout à fait l'inconvénient dû à ces fissures, on peut aussi employer des électrodes dont le fil de platine est assez long pour que l'on puisse établir le contact sans se servir de mercure. Mais, pour des recherches qui ne prétendent pas à une exactitude extraordinaire, il sera plus commode, en général, de se servir du contact effectué à l'aide de mercure.

Pour s'assurer de la bonne qualité d'une électrode, on peut simplement l'appliquer à une solution de p_H connue, et observer si elle donne le potentiel qui correspond au p_H de la solution. Des électrodes qui, après un nettoyage soigneux et répété, ne donnent pas de potentiels exacts ne doivent pas être employées.

Il y a des recherches pour lesquelles des électrodes d'or ou de platine doré sont préférables aux électrodes de platine poli. Les électrodes de platine sont faciles à dorer dans une solution de cyanure de potassium à laquelle sont ajoutées quelques gouttes d'une solution de chlorure aurique. On applique un courant d'environ 0.002 ampères pendant 5-6 heures. Un fil d'or sert d'anode. Pour enlever la couche d'or, on se sert du même outillage, seulement l'électrode dorée fonctionne comme anode.

Les électrodes dorées semblent être moins sensibles aux influences diverses des solutions que l'on examine, et il y a des recherches pour lesquelles on ne peut pas employer des électrodes de platine poli, tandis que les électrodes dorées conviennent bien. Mais, d'un autre côté, j'ai reconnu que, pour des recherches d'exactitude minutieuse les électrodes de platine poli sont généralement préférables, et nous avons constaté que des concentrations de quinhydrone qui suffisent pour donner aux électrodes de platine poli les potentiels exacts n'y suffiront pas si l'on se sert des électrodes dorées.

XIII. — Applications pratiques de l'électrode à quinhydrone.

Bien qu'il n'y ait que 6 ans que j'ai publié mon premier mémoire sur l'électrode à quinhydrone, elle a déjà fait l'objet de nombreuses applications, soit pour des recherches de nature théorique, soit pour des buts pratiques, parmi lesquels je mentionnerai spécialement la détermination de l'acidité du sol et des recherches sur le lait et les produits de la laiterie, sur le sang, les fèces et l'urine. J'ai ajouté au présent mémoire une bibliographie, qui ne prétend point être complète, mais qui sera, je l'espère, utile aux chimistes qui désirent employer l'électrode à quinhydrone pour de telles recherches. Ils trouveront, dans la plupart des mémoires cités, des indications qui les aideront à instituer des modes opératoires pratiques.

Dans plusieurs des chapitres précédents, l'attention a été attirée sur les circonstances qui influencent les potentiels des électrodes à quinhydrone et qui peuvent occasionner des erreurs.

Le fait que pourtant on peut appliquer l'électrode à quinhydrone à des substances extrêmement compliquées, s'explique pour les raisons suivantes :

1° On peut tolérer un écart assez élevé de la valeur 1 de la proportion entre les concentrations moléculaires de quinone et d'hydroquinone, sans que l'influence sur le potentiel devienne importante (voir chap. XI). Des réactions entre un composant de la substance examinée et l'un ou l'autre des composants de la quinhydrone ne changeront donc le potentiel de l'électrode que faiblement, tant que ces réactions n'embrassent qu'une faible fraction de la quantité totale de quinone ou d'hydroquinone dissoute dans la solution à examiner.

2° L'électrode à quinhydrone atteint instantanément le potentiel, qui correspond à l'acidité actuelle de la solution. Aussi, peut-on souvent réussir à faire les mesures avant que la réaction, entre les composants de la quinhydrone et le corps examiné, soit assez avancée pour qu'elle ait pu influencer le potentiel. Ou bien, si le potentiel n'est pas constant, mais change peu à peu, cela indiquera souvent une réaction entre le quinhydrone et le corps examiné, et, par conséquent, les potentiels observés immédiatement après l'addition du quinhydrone seront les plus exacts.

3° Enfin, pour les recherches pratiques, on peut souvent se contenter d'une exactitude de 0.1 ou 0.05 sur la valeur du p_H, parce que l'échantillonnage ne permet pas une plus grande exactitude. Mais cette exactitude correspond à environ 0.005, resp. 0.0025 volt. On peut donc, dans de tels cas, tolérer une réaction assez avancée entre la quinhydrone et la substance examinée.

Après ces considérations générales, nous allons examiner quelques-unes des applications pratiques de l'électrode.

a) *Électrode étalon à quinhydrone. (Standard électrode.)*

Pour des recherches électrométriques, il est très important de disposer d'électrodes étalon exactes.

Bien que les électrodes au calomel soient les électrodes étalon dont on se sert le plus souvent, le potentiel d'une électrode au calomel n'a pas de relation directe avec les ions hydrogène, et pour employer une électrode au calomel à des déterminations de p_H, il faut que son potentiel soit déterminé d'avance par rapport à une autre électrode, dont le potentiel est une fonction du p . C'est surtout l'électrode à hydrogène qui possède cette qualité, et c'est donc, à proprement parler, cette électrode qui sert de base pour les déterminations. L'électrode au calomel n'est qu'un outil que l'on emploie parce que l'électrode à hydrogène est moins commode. Des déterminations de p_H sont alors directement ou indirectement basées sur des mesures du potentiel π_{H^2} d'une pile du type :

$$\text{Pt} \mid H^2, p_H \text{ connu} \mid p_H \text{ cherché}, H^2 \mid \text{Pt}$$

et la valeur du p_H se calcule ainsi :

$$p_H \text{ cherché} = p_H \text{ connu} + \frac{\pi_{H^2}}{0,0001984 \times T} \qquad (1)$$

qui représente la relation thermodynamique entre la concentration en ions hydrogène, la température et le potentiel.

L'exactitude de la détermination du p_H dépend donc de l'exactitude de la détermination et du potentiel et de la température de la pile en question et, de plus, de l'exactitude avec laquelle on connait le « p_H connu » dont la détermination est basée sur des mesures de conductibilité de l'acide en question.

Si, au lieu de l'électrode étalon à hydrogène à p_H connu, on emploie une autre électrode étalon, par exemple une électrode au calomel décinormale, on trouvera pour la pile :

Electrode étalon-électrode à examiner

un autre potentiel π.

Pour appliquer ce potentiel à la détermination du p_H, il faut encore mesurer le potentiel π_0 de l'électrode à p_H connu par rapport à l'électrode étalon. On aura donc :

Electrode étalon	électrode à H^2, p_H cherché.	π
Electrode à H^2, p_H connu	électrode étalon..........	$-\pi_0$
Electrode à H^2, p_H connu	électrode à H^2, p_H cherché.	$\pi_{H^2} = \pi - \pi_0$

En substituant $\pi - \pi_0$ à π_{H^2} en (1) on aura :

$$p_H = p_H \text{ connu} + \frac{\pi - \pi_0}{0.0001984 \cdot T} \qquad (2)$$

En mesurant les potentiels de l'électrode au calomel décinormale par rapport à une série d'électrodes à hydrogène, dont l'électrolyte était HCl $x - n$. KCl $(0,1 - x)n$, Sœrensen et Linderstrœm Lang (76) ont déterminé, par le calcul, la valeur de π_0 pour la pile :

$$\text{Electrode à calomel } 0.1\, n \mid [H^+] = 1.00\, n,\ H^2 \mid \text{Pt}$$

La valeur moyenne est de 0.3380 à 18°C. En introduisant cette

valeur pour π_0 en (2) et pour p_H connu, la valeur 0, qui correspond à $[H^+] = 1$, on aura à 18°C :

$$p_H = \frac{\pi - 0.3380}{0.0001984 \times 291} = \frac{\pi - 0.3380}{0.0577} \qquad (3)$$

Pour les électrodes à calomel $1n$ et $3.5n$, on a déterminé les valeurs correspondantes de π_0.

Pourtant, la question est moins simple qu'on pourrait le penser. La valeur de $\pi_0 = 0.3380$ est basée en même temps sur des mesures de piles des compositions citées et sur des calculs de concentrations en ions hydrogène des solutions en question. Ces derniers calculs à leur tour sont basés sur des déterminations de conductibilités.

Des déterminations directes de π_0 à l'aide de solutions en ions hydrogène ne seront pas pratiques. Et, même des déterminations des potentiels de piles faites avec HCl $0.08n$ + KCl $0.02n$ ou HCl $0.10n$ correspondent à des valeurs de π_0, qui sont de 0.0005, resp. 0.0011, moins élevées que la valeur conventionnelle 0,3380. On verra que la dernière différence correspond à environ 0.02 en p_H.

L'expérimentateur expert pourra préparer des électrodes au calomel, qui s'accordent à environ 0.1 millivolt près, et, soigneusement traitées pendant l'emploi, elles seront bien stables. Sœrensen et Linderstrœm Lang (76), qui sont très expérimentés en ce qui concerne les électrodes au calomel, indiquent que l'écart entre des électrodes préparées à l'aide de substances assez pures n'excèdera pas 0.5 millivolt, même après plusieurs mois, ce qui s'accorde bien avec nos propres expériences. Mais, d'un autre côté, il faut se rappeler que l'accord entre des électrodes faites dans un même laboratoire et l'exactitude absolue de leurs potentiels seront souvent deux choses tout à fait différentes. Ce n'est qu'en mesurant les potentiels des électrodes par rapport à d'autres électrodes que l'on peut vérifier l'exactitude absolue. Et si l'on se rappelle combien il il a été difficile d'obtenir un bon accord entre de telles déterminations faites dans différents laboratoires, on admettra qu'il est indispensable de vérifier les électrodes au calomel par rapport à des électrodes dont le potentiel absolu est plus précisément défini. Voilà pourquoi Sœrensen et Linderstrœm Lang recommandent, non seulement de se servir toujours de plusieurs électrodes au calomel et de les comparer souvent, mais, de plus, de déterminer, de temps en temps, leurs potentiels absolus par rapport à une électrode à hydrogène, ce qui me semble dissiper la simplicité apparente de l'emploi des électrodes au calomel pour le travail pratique.

Je suis d'avis qu'il est inutile ou même nuisible de proposer de nouveaux étalons, si ceux qui existent déjà ne laissent rien à désirer au regard de l'exactitude et de la commodité. Voilà pourquoi, j'ai trouvé utile de donner, comme introduction à la description de l'électrode étalon à quinhydrone, ces notions sur l'électrode au calomel, avec laquelle, je pense, l'électrode étalon à quinhydrone peut bien rivaliser comme électrode étalon pour le travail pratique.

L'électrode étalon à quinhydrone est étudiée ici dans mon labo-

ratoire par M. Stig Veibel (79). Quand on fait des mesures de p_H à l'aide de l'électrode à quinhydrone, il semble naturel d'employer, comme étalon, une électrode à quinhydrone de p_H connu, parce que la valeur du p_H se calcule alors par la même expression (1) indiquée ci-dessus pour la détermination du p_H à l'aide de deux électrodes à hydrogène, c'est-à-dire la relation directe entre potentiel et valeurs de p_H. Il sera utile de remarquer que la tâche n'était point de faire une électrode à quinhydrone, qui fût stable comme l'électrode au calomel, mais de profiter du fait que les électrodes à quinhydrone sont préparées en quelques minutes, qu'elles atteignent instantanément leurs potentiels exacts et qu'elles sont reproduites avec une grande exactitude. La tâche était donc de chercher un électrolyte avec lequel on puisse préparer, chaque matin, en quelques minutes, une nouvelle électrode étalon, assez stable pour le travail du jour même seulement. On évite ainsi de garder et de soigner des électrodes étalon et de les comparer avec d'autres de la même espèce ou bien de les vérifier, de temps en temps, à l'aide des électrodes à hydrogène. D'autre part, pour éviter des potentiels de diffusion trop élevés, il fallait employer un électrolyte pas trop acide.

Après avoir étudié d'abord des électrodes à quinhydrone faites avec des solutions d'acide fumarique et d'acide oxalique, Veibel a trouvé que l'on peut faire des électrodes à quinhydrone assez stables pour notre but avec un électrolyte qui est HCl 0,01 *n* et KCl 0.09 *n*, que l'on prépare aisément en mélangeant 100 cc. d'acide chlorhydrique 0.1 *n* et 900 cc. d'une solution de KCl 0.1 *n*.

La préparation des électrodes est extrêmement simple : on verse l'électrolyte dans le vase électrode, on ajoute une petite quantité de quinhydrone, agite le mélange avec une spatule et introduit les électrodes métalliques de platine poli. Dans le tableau XVIII, je citerai les essais par lesquels Stig Veibel a montré la reproductibilité et la stabilité suffisantes de cette électrode en mesurant son potentiel par rapport à une électrode à hydrogène faite avec le même électrolyte.

On verra que la reproductibilité des électrodes est aussi exacte que celle des électrodes au calomel. J'ajouterai que les essais de M. Veibel ont été faits avant d'avoir appris qu'il faut se garantir des fissures dans les tubes de verre qui portent les électrodes de platine (voir chapitre XII); je suis d'avis que l'exactitude de la reproductibilité est meilleure que celle qui résulte des chiffres du tableau (Cfr. Biilmann et Langseth Jensen (15)).

Le potentiel absolu de l'électrode dépend de la concentration en ions hydrogène. Il dépend donc de l'exactitude de la préparation de l'électrolyte et surtout de sa concentration en HCl, qui doit être 0.01 *n*. Avec quelle exactitude faut-il préparer l'électrolyte pour arriver à une électrode assez exacte ? Le potentiel entre deux électrodes à quinhydrone, dont l'une est 0.01 *n* en HCl, tandis que la concentration en HCl de l'autre est plus grande de 0.5 0/0, sera à 18° :

$$\Delta\pi = 0.0577 \times \log \frac{100.5}{100.0} = 0.00013 \text{ volt}$$

TABLEAU XVIII.

Electrode	A	B	C	D	E	F	G	H
Temps	Potentiel en volt							
0^h05^m	0.70422	0.70423	0.70416	0.70413			0.70371	0.70366
0 30	0.70390	0.70390	—	—			—	—
1 30	—	—	0.70411	0.70410	0.70404	0.70409	0.7040	0.7039
5 00	—	—	0.70413	0.70411	0.70396	0.70393	—	—
20 00	0.70398	0.70404	0.70382	0.70388	0.70378	0.70373	0.7041	0.7041
48 00	0.70393	0.70397	—	—	—	—	0.7039	0.7039
72 00	0.70393	0.70382	—	—	0.70328	0.70323	—	—
144 00	0.7031	0.7031	0.7031	0.7031		-	—	-

c'est-à-dire qu'une erreur de 0.5 0/0 dans la valeur de HCl ne causera qu'un écart d'environ 0.1 millivolt de la valeur exacte, ce qui correspondra à 0.002 dans la valeur du p_H, c'est-à-dire une erreur tout à fait négligeable, parce que l'exactitude usuelle n'est que 0.5 millivolt.

Pour appliquer la dite électrode étalon à quinhydrone à la détermination des p_H, il faut connaître le p_H de l'électrolyte HCl 0,01 n + KCl 0.09 n. D'après des recherches de Bjerrum (communication privée) la valeur serait de 2.029; on aura donc :

$$p_H = 2.029 + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}$$

Si l'on se sert des valeurs indiquées par Sœrensen et Linderstrœm Lang pour π_0 et pour le potentiel entre l'électrode au calomel et l'électrode à hydrogène dans HCl 0.01 n + KCl 0.09 n (voir ci-dessus), on arrivera à la valeur 2.038 pour le p_H de la dite solution au lieu de 2.029. La différence de 0.009 exprime l'inexactitude inhérente aux déterminations de p_H et que l'on ne peut éviter que par définition, c'est-à-dire par convention. Nous appliquons ici la valeur 2.029, ou la valeur abrégée : 2.03.

Encore, il faut mentionner que cette électrode étalon a un faible potentiel de diffusion. Si l'on mesure une pile dont les deux électrodes présentent des potentiels de diffusion non négligeables, la correction se fait en intercalant des solutions 3.5 n et 1.75 n de KCl suivant le procédé de Bjerrum décrit dans le chapitre IV. Si l'électrode étalon seule, a un potentiel de diffusion appréciable, on peut faire une correction assez exacte en ajoutant 0.0005 volt au potentiel mesuré de la pile, si ce potentiel est positif, ou, en diminuant ce potentiel de 0.5 millivolt, s'il est négatif, c'est-à-dire si p_H cherché < 2.03.

Nous avons vainement essayé de parvenir à des électrodes étalon à quinhydrone ayant un potentiel de diffusion tout à fait négligeable, en employant un électrolyte dont la valeur du p_H est environ 4. Nous ne sommes pas arrivé à obtenir des électrodes assez stables et d'une reproductibilité assez exacte ni avec des mélanges de citrates ou d'acétates ni avec du biphtalate de sodium.

Néanmoins, pour des buts spéciaux, on se servira avec avantage d'autres électrodes étalon que celle étudiée par Stig Veibel. Pour la vérification des électrodes au calomel, on remplacera avec avantage l'électrode à hydrogène par une électrode à quinhydrone préparée à l'aide d'un mélange de phosphates de p_H connu. Et, pour des déterminations de potentiels d'hydrogénation ou d'autres potentiels, on peut souvent arriver à des piles qui ne présentent pas de potentiels de diffusion, en appliquant comme électrode étalon une électrode à quinhydrone de p_H presque égal à celui de l'électrode à examiner. Dans les mémoires de Biilmann et Lund (*) sur le potentiel d'hydrogénation de la tétraméthylalloxantine et de Biilmann et Blom (13) sur les composés azo et hydrazo, on trouvera des exemples de telles applications.

(*) Ann. de Chim. (9), 1923, t. 19, p. 127.

b) *Déterminations de p_H et titrages électrométriques.*

L'emploi de l'électrode à quinhydrone se pratique simplement en mesurant une électrode étalon par rapport à une électrode à quinhydrone faite avec la solution à examiner. Les formules qui servent pour le calcul du p_H se trouvent dans le chapitre XIV. Les domaines d'application de l'électrode sont décrits dans le chapitre VI, on trouvera, dans les chapitres VII-X, toutes les instructions nécessaires en ce qui concerne l'influence de la température ou des sels sur le potentiel et les corrections pour ces influences, le remplacement de l'électrode à quinhydrone simple par l'électrode à quinoquinhydrone ou à hydroquinhydrone, ainsi que l'application de l'électrode à des solutions alcalines. En général, les solutions à examiner ne doivent pas avoir une réaction plus alcaline que $p_H = 8.5$.

La commodité de l'électrode à quinhydrone permettra à l'expérimentateur de faire en très peu de temps nombre de déterminations de p_H. Cette qualité de l'électrode, bien utile pour des déterminations isolées de valeurs de p_H, deviendra encore plus avantageuse quand il s'agira de titrages électrométriques, la méthode étant alors de mesurer la progression du changement de p_H causé par l'addition d'un acide ou d'une base à la solution à examiner. Il s'agit alors d'une série de déterminations de p_H faites avec l'électrode à quinhydrone au cours de 5 ou 10 minutes; l'électrode à hydrogène demanderait beaucoup plus de temps pour chacune des déterminations. On peut donc dire que l'électrode à quinhydrone rend possibles des recherches assez souvent impossibles à réaliser avec l'électrode à hydrogène, soit parce qu'on ne peut y consacrer le temps nécessaire, soit parce que les liquides examinés subissent des changements de nature chimique pendant la durée d'un titrage électrométrique avec l'électrode à hydrogène.

La vitesse du travail avec l'électrode à quinhydrone a déjà permis une série d'applications de caractère purement scientifique. Je citerai, à titre d'exemple, quelques-unes de ces applications.

Auerbach et Smolczyk (1) se servent de l'électrode pour la détermination des constantes de dissociation d'acides organiques et pour le dosage de tels acides dans les mélanges. Harris (37) en a fait une semblable application pour le titrage des amino-acides. Baggesgaard Rasmussen et Schou (2) et Baggesgaard Rasmussen et Christensen (3) appliquent l'électrode à des recherches sur les alcaloïdes. Kolthoff (48, 49) a étudié l'applicabilité de l'électrode pour des recherches acidimétriques, Linderstrœm Lang et Kodama (57, 58) pour des recherches sur l'albumine. E. Schreiner a employé l'électrode dans des recherches sur l'hydratation des ions (69, 71), sur la dissociation de divers acides (70) et sur la constante chimique d'hydrogène (72). Au cours de ces recherches, il a appliqué l'électrode, par exemple, à l'acide dichloracétique, qui serait réduit dans une électrode à hydrogène. Erik Larsson (53) a examiné la dissociation d'une série d'acides organiques bibasiques, parmi lesquels se trouvent, et des acides non saturés tels que les acides maléinique, citraconique et mésaconique, et des acides sulfurés comme

l'acide thiodilactylique et d'autres. De plus, il a appliqué l'électrode à des solutions éthylalcooliques pour la recherche de la dissociation de divers acides dans ce solvant (54), et, au cours de ces recherches, il a appliqué l'électrode à des acides auxquels l'électrode à hydrogène ne serait pas applicable, par exemple l'acide picrique, les acides *o*- et *p*-nitrobenzoïque et l'acide trichloracétique. Ebert (33, 34) a examiné la dissociation de divers acides en solution méthylalcoolique, Hakon Lund (59) a appliqué l'électrode à la détermination des constantes de base des triarylcarbiuols dissous dans des mélanges d'eau et d'acétone, Pring (63) et Cray et Westrip (31) pour d'autres recherches sur des corps dissous dans l'acétone, Rinde (64) à des recherches sur le sulfure colloïdal.

Je mentionnerai encore deux variations de méthode, qui ont pour but de faire des déterminations sans employer de potentiomètre, qui est la partie la plus chère de l'appareillage. Kolthoff (48) propose de faire des titrages électrométriques en employant comme électrode étalon une électrode à quinhydrone, dont la valeur du p_H serait celle à laquelle on désire faire le titrage. Alors un galvanomètre suffira pour indiquer le moment où, par le titrage, la solution examinée a atteint le p_H de l'électrode étalon, car, en continuant le titrage, on observera un changement du signe du potentiel de la pile. Bien entendu, par ce procédé, on ne parvient qu'à un simple titrage, très utile, quand il s'agit de liquides colorés peu aptes à un titrage aux indicateurs colorants. Pour parvenir à la courbe de titrage, le procédé de Kolthoff ne suffira pas. Oser et Meeker (60) recommandent de déterminer des valeurs du p_H à l'aide de deux électrodes à quinhydrone, dont l'une est l'électrode examinée, tandis que l'autre contient une solution tampon, par exemple une solution de phosphate primaire. En ajoutant, à cette électrode, une autre solution tampon, par exemple de phosphate secondaire, on changera sa valeur de p_H, et, en ajoutant le dernier électrolyte jusqu'au changement du signe de la pile, on peut déterminer la valeur du p_H de la solution examinée, qui sera, à ce moment, égale à celle du mélange des solutions tampons. Le rapport entre la composition quantitative du mélange et la valeur de son p_H est supposé déterminé d'avance.

Enfin, je mentionnerai que Bodforss (18) a essayé de faire une application assez ingénieuse de l'électrode à quinhydrone pour le titrage d'ions phosphate avec l'acétate d'uranyle par précipitation du sel $UO^2NH^4PO^4$. Un excès d'acétate d'uranyle réagira avec l'hydroquinone en déplaçant le potentiel. Bodforss n'a pas réussi à obtenir des potentiels assez bien définis, car la réaction en question n'est pas assez rapide, mais l'idée me semble suggestive et doit être applicable dans d'autres circonstances.

c) *Détermination de l'acidité du sol.*

Après avoir fait, avec M. Hakon Lund, quelques recherches (11), qui ont prouvé qu'il est possible d'appliquer l'électrode à quinhydrone à la détermination de l'acidité du sol, je me suis adressé à

feu le Dr Harald Christensen, Directeur du Laboratoire de l'Etat pour des recherches sur la culture des plantes, à Lyngby, près de Copenhague, en l'invitant à établir des essais sur une grande échelle, sur l'application de l'électrode à quinhydrone à l'examen du sol (21, 22). M. Christensen s'est mis au travail avec l'ardeur qui est la caractéristique de ce savant, qui a rendu tant de services à la pédologie moderne, et dont le décès en août 1926 est regretté vivement par ses nombreux amis, en Danemark, et à l'Etranger. Après avoir mesuré d'abord, et avec l'électrode à quinhydrone et avec l'électrode à hydrogène, les valeurs de p_H d'environ 70 échantillons différents de sols et constaté l'accord entre les déterminations, on a employé l'électrode à quinhydrone pour celles des recherches pratiques, à l'Institut de Lyngby, qui ont pour but de déterminer si les sols examinés ont besoin de chaux. Dès le commencement de 1924, jusqu'à la fin de novembre 1926, on a fait à Lyngby plus de 50000 déterminations à l'aide de l'électrode à quinhydrone. C'est M. Tovborg-Jensen du Laboratoire de Lyngby qui a fait les recherches expérimentales en employant pour les mesures le dispositif que je vais décrire, et dont on se sert non seulement à Lyngby, mais aussi dans beaucoup d'autres laboratoires pédologiques.

La figure 6 représente le dispositif. A est une électrode étalon

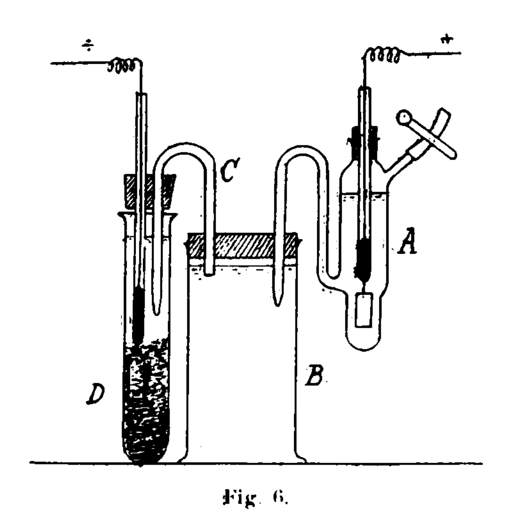


Fig. 6.

($p_H = 2.03$). B contient une solution de chlorure de potassium 3.5 n. Le siphon C est rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium, gélatinée à l'aide d'agar-agar. L'une des branches du siphon porte un bouchon qui, à son tour, tient l'électrode de platine poli. Pour faire la mesure, on agite 10-20 g. du sol à examiner avec environ 20 g. d'eau distillée en ajoutant un peu de quinhydrone. Un tube à essais D sert de vase électrode. On

mesure le potentiel de la pile immédiatement après avoir plongé l'électrode de platine dans la suspension du sol. J'extrairai de mon mémoire sur ce sujet (77) une série de mesures de p_H faits par M. Tovborg-Jensen.

TABLEAU XIX.

Détermination de p_H dans les sols.

H^2	Q	H^2	Q	H^2	Q	H^2	Q
Terre sablonneuse.							
8.28	8.28	8.00	8.18	7.90	7.95	7.88	7.82
7.84	7.90	7.89	8.08	7.74	6.73*	7.60	7.64
7.26	7.34	6.94	6.96	6.90	6.86	6.84	6.90
6.82	6.74	6.80	6.78	6.80	6.87	6.70	6.59
6.68	6.62	6.56	6.62	6.50	6.37	6.36	6.37
6.30	6.62*	6.30	6.36	6.15	6.11	6.04	6.20
6.02	6.10	6.02	5.92	5.96	5.92	5.82	5.90
5.50	5.64	5.40	5.96*	5.39	6.56*	5.32	5.42
Terre argileuse.							
8.22	8.20	8.16	8.22	7.96	8.10	7.88	7.93
7.85	8.00	7.78	7.94	7.72	7.64	7.60	7.48
7.48	7.50	7.32	7.52	7.31	7.39	7.21	7.26
7.12	7.04	7.10	7.04	7.08	6.98	6.94	7.10
6.70	6.80	6.70	6.74	6.60	6.76	6.38	6.17
6.30	6.38	6.30	6.18	6.22	7.28*	6.21	6.35
6.20	6.53*	6.15	6.53*	6.00	6.10	5.86	5.93
5.82	5.79	5.44	5.46	5.28	5.32	»	»
Terre humique.							
7.84	7.71	7.66	7.49	7.46	7.46	6.87	6.76
6.68	6.76	5.96	6.02	5.96	6.01	5.68	5.71
5.54	5.60	4.70	4.78	4.76	4.70	4.23	4.25

On voit que l'accord est excellent entre les déterminations faites avec l'électrode à hydrogène (H^2), et celles faites avec l'électrode à quinhydrone (Q). Dans la plupart des cas, l'écart n'excède pas 0,1 dans la valeur du p_H, et il n'y a que 7 cas qui présentent un écart plus élevé que 0.2. Cinq de ces derniers échantillons, marqués dans le tableau par un astérisque, furent examinés de nouveau avec le résultat indiqué dans le tableau XX.

TABLEAU XX.

Première détermination		Deuxième détermination	
H^2	Q	H^2	Q
7.74	6.73	6.34	6.38
6.30	6.62	6.38	6.65
5.40	5.96	6.02	6.04
6.22	7.28	6.36	6.44
6 15	6.53	6.45	6.50

Il semble donc que les écarts sont dus au manque d'homogénéité des échantillons de sols.

Le procédé a déjà servi pour beaucoup de recherches pédologiques. Je citerai les travaux de Bornebusch (19), Brioux et Pien (20), Hesselman (38), Hissing et van der Spek (40, 41), Hudig et Hetterschy (44, 45), Kolthoff (48) et von Sigmond (73). Au cours de ces recherches, on a constaté que, généralement, l'électrode fonctionne bien, mais on a trouvé des sols auxquels elle n'est pas applicable. Christensen et Tovborg-Jensen ont déjà, dans leur premier mémoire, mentionné quelques échantillons de terres à latérite, qui n'ont pas présenté un bon accord entre les valeurs trouvées avec l'électrode à hydrogène et l'électrode à quinhydrone; Brioux et Pien, dans leur mémoire cité plus haut, ont décrit d'autres exemples de désaccord. A franchement parler, les nombreuses indications de bon accord me semblent plus surprenantes que les observations de désaccords. Le sol n'est-il pas une substance de nature chimique et physique très compliquée contenant des espèces chimiques indifférentes aussi bien que des réducteurs ou des oxydants, qui peuvent réagir avec la quinone ou l'hydroquinone en changeant en même temps le potentiel de l'électrode? Nous savons aussi que le pouvoir adsorbant est un des caractères du sol, et, par conséquent, il faut faire attention à une adsorption plus ou moins sélective des composants de la quinhydrone, ce qui changerait également le potentiel Enfin, l'effet tampon de l'extrait aqueux du sol est ordinairement très faible, et, dans beaucoup de cas, la valeur de son p_H sera essentiellement influencée par des traces d'acide carbonique.

On voit alors que l'application de l'électrode à quinhydrone aux recherches sur le sol fait naître nombre de problèmes qu il faudra traiter à l'avenir. Il s'agira surtout d'examiner l'influence de la proportion entre le sol et l'eau, sur le p_H aussi bien que l'influence du temps et du traitement mécanique du mélange du sol et d'eau sur l'acidité. En somme, on peut dire qu'il s'agit d'abord de définir l'état d'équilibre entre le sol et l'eau, que l'on désire mesurer, au point de vue pédologique, puis d'imaginer le mode opératoire, qui permettra de faire les mesures à l'état d'équilibre désiré, sans introduire des méthodes tellement compliquées que l'on ne puisse les appliquer aux recherches qui embrassent des milliers et des milliers d'échantillons. Une recherche sur ces questions, par Tovborg-Jensen et moi, sera publiée dans le t. B du C. R. de la 2e Circ. de l'Assoc. internat. de la Science du sol.

Il faut encore mentionner des recherches faites pour déterminer l'effet tampon des sols. Le p_H lui-même n'indique que l'acidité actuelle du sol. Mais. pour des buts pratiques, il est important de savoir de combien la valeur actuelle du p_H serait changée par l'addition de bases ou d'acides au sol, et de connaître en particulier l'influence d'une addition de chaux. Plus une substance est « tamponnée », moins son p_H sera changé par l'addition d'une certaine quantité de base ou d'acide. Par conséquent, l'effet tampon sera déterminé par le dosage des changements du p_H qui correspondent à des additions variées d'acide ou de base. ce qui se fait bien comme l'a montré Tovborg-Jensen (77) par un titrage électrométrique avec l'électrode à quinhydrone. Des essais à grande échelle ont été pratiqués, d'abord au laboratoire de Lyngby, puis à Groningue dans l'Institut dirigé par M. Hudig. Chez M. Hudig, on se sert maintenant d'un dispositif imaginé par Hetterschy (39), et à l'aide duquel on peut, au cours d'une heure, examiner 50-60 échantillons de sols, en déterminant pour chacun d'eux, son p_H avant l'addition de base et les valeurs après l'addition de 4 quantités différentes de base, ce qui suffit pour déterminer la courbe qui correspond à l'effet tampon du sol examiné. On fait ainsi la détermination de 250-300 valeurs du p_H au cours d'une heure !

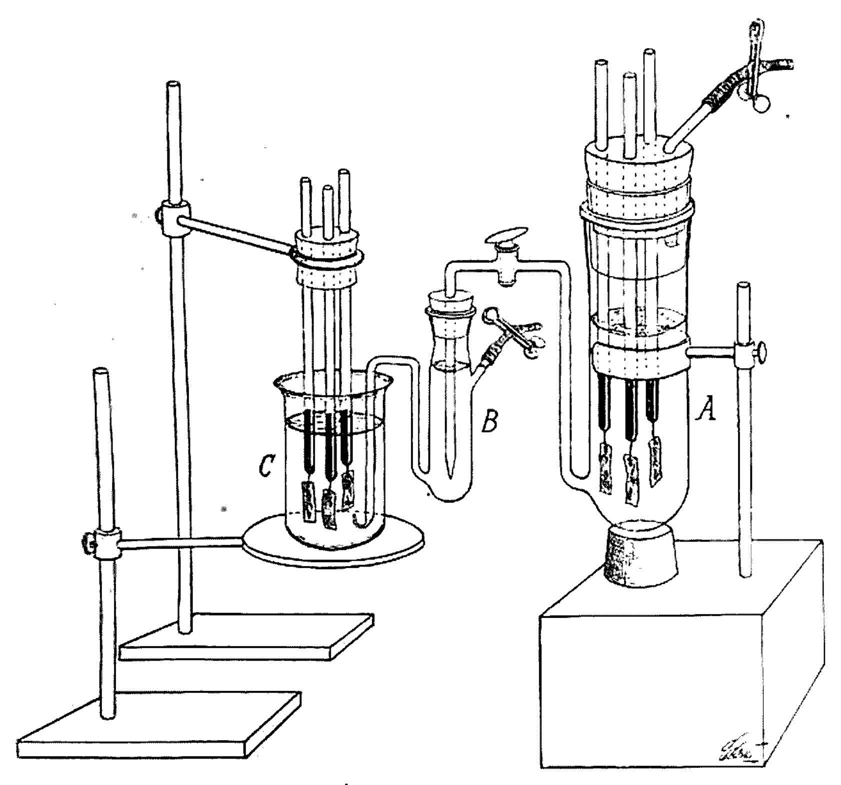


Fig. 7.

Je mentionnerai encore que Trénel (78) a imaginé un appareil spécial pour la détermination du p_H du sol. Je n'ai pas eu l'occasion d'examiner cet appareil. Trénel recommande de faire des déterminations sur des suspensions dans des solutions de chlorure de potassium. Il faut donc se rappeler que les valeurs ainsi trouvées ne sont point identiques aux valeurs dans l'eau pure.

d) *Examen du lait et des produits de la laiterie.*

L'application de l'électrode à quinhydrone au lait et aux produits de la laiterie a été examinée par Mlle Vera Lester (55) à l'occasion de recherches sur l'influence du chauffage sur l'effet tampon des dites matières. Pour ces recherches elle a d'abord déterminé le p_H d'une série d'échantillons de lait, crème, petit lait et bas-beurre.

Pour les recherches elle s'est servi du dispositif représenté par la figure 7.

A est une électrode étalon à quinhydrone, B contient une solution de KCl 3.5 n, C l'échantillon à examiner. On ajoute un peu de quinhydrone au liquide en C, agite bien avec une spatule et plonge les électrodes dans ce liquide. Ces électrodes étaient d'or poli. Les potentiels étaient constants au bout de quelques minutes. Pour l'examen du bas-beurre, il fallait agiter le mélange pendant les mesures. La figure 8 représente le dispositif bien simple employé

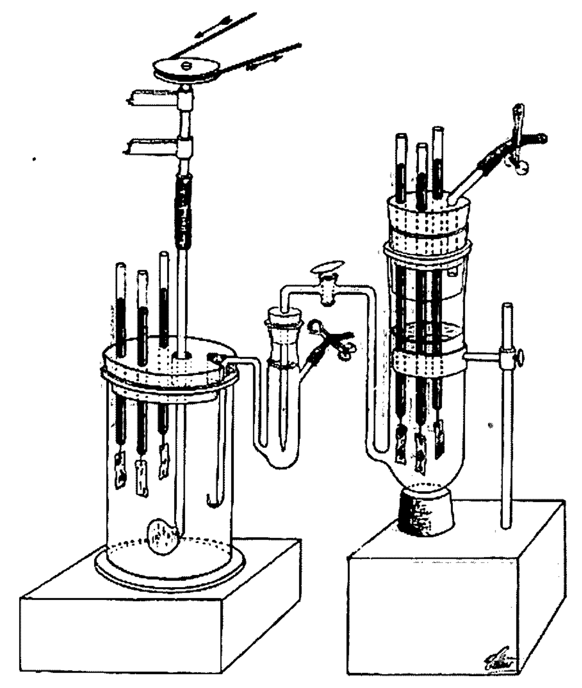


Fig 8.

dans ce but. Les valeurs trouvées sont citées dans le tableau XXI. Q indiquant les mesures faites avec l'électrode à quinhydrone et H^2 les mesures avec l'électrode à hydrogène. On verra que les écarts maximum et les écarts moyens (calculés sans tenir compte du signe de ces écarts) ne surpassent pas 0,1.

TABLEAU XXI.

Détermination de p_H dans des produits de la laiterie.

Echantillon	Lait		Crème		Petit lait		Bas-beurre	
	Q	H^2	Q	H^2	Q	H^2	Q	H^2
a............	6.67	6.76	6.49	6.55	5.77	5.73	4.68	4.66
b............	6.66	6.76	6.54	6.58	5.98	6.06	4.68	4.66
c............	6.67	6.74	6.54	6.54	6.02	6.10	4.66	4.70
d............	6.67	6.70	6.54	6.56	6.01	6.05	4.54	4.55
e............	6.62	6.67	6.59	6.62	6.01	6.03	5.61	4.57
f............	6.62	6.69	6.54	6.63	5.76	5.78	4.65	4.61
g............	6.61	6.66	6.58	6.55	5.65	5.66	4.78	4.76
h............	6.62	6.65	6.56	6.56	5.53	5.49	4.71	4.69
i............	6.65	6.65	6.48	6.41	5.72	5.62	4.71	4.69
j............	6.65	6.60	6.62	6.66	5.75	5.69	4.46	4.55
$Q \div H^2$								
Ecart max..	— 0.10		— 0.09		+ 0.10		— 0.09	
Ecart moyen.	0.06		0.04		0.05		0.03	

Des essais sur l'application de l'électrode à l'examen du fromage, ont été faits par M. Sœncke-Knudsen (47). On a d'abord déterminé le potentiel entre une électrode à hydrogène et une électrode à quinhydrone dans des extractions de fromage avec de l'eau. Le p_H des extractions varie entre 5.5 et 7.2. Les potentiels de 11 piles, mesurées 4-10 min. après l'addition de quinhydrone, varient entre 0.701 et 0.706 volt à 18° tandis que le potentiel d'une telle pile, marchant tout à fait bien. doit être 0.704 volt. L'écart correspond à 0.05 dans le p_H. Des mesures effectuées sur un fromage camembert alcalin ($p_H > 7$) présentèrent des écarts plus élevés.

Puis on a examiné le p_H des fromages sans addition d'eau. Pour ces mesures, on s'est servi du dispositif représenté par la figure 9.

Il consiste en une électrode étalon à quinhydrone D, un vase C rempli d'une solution de chlorure de potassium 3.5 moléculaire, et l'électrode, qui contient le fromage. Elle est faite d'un tube de verre de 30 mm. de longueur et 5 mm. de diamètre, rempli d'un mélange. préparé par pétrissage, du fromage avec 0,1 gr. de quinhydrone. Dans ce mélange est introduite une électrode de platine poli, et la partie

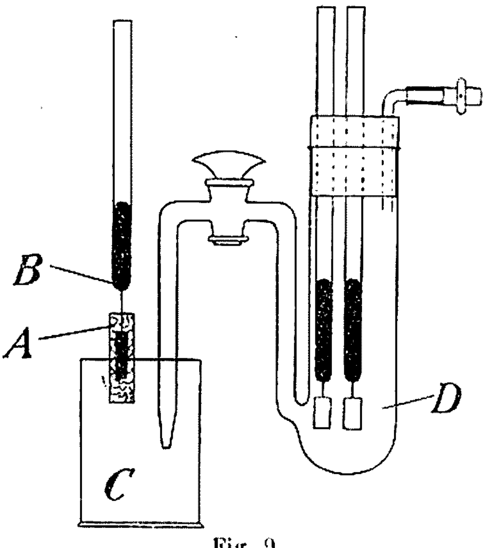


Fig. 9

inférieure du tube est plongée dans la solution de chlorure de potassium. La reproductibilité fut examinée sur deux fromages différents avec 6 électrodes différentes, dont 5 n'étaient qu'un fil de platine poli, tandis que l'une des électrodes consistait en une lame de platine poli. Les mesures, citées après le mémoire de M. Sœncke Knudsen, se trouvent dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII.

		5 minutes		8 minutes	
		π	p_H	π	p_H
Fromage I........	Fil de platine A....	0.174	5.04	0.175	5.06
	— 1....	0.173	5.03	0.174	5.04
	— 2....	0.174	5 04	0.174	5.04
	— 3....	0.175	5.06	0.174	5.04
	— 4....	0.174	5.04	0.175	5.06
	Lame de platine....	0.174	5.04	0.174	5.04
Fromage II	Fil de platine A....	0.165	4.89	0.166	4.91
	— 1....	0.166	4.91	0.166	4.91
	— 2....	0.165	4.89	0.166	4.91
	— 3....	0.165	4.89	0.165	4.89
	— 4...	0.166	4.91	0.165	4.89
	Lame de platine....	0.164	4.87	0.165	4.89

Eu égard au manque d'homogénité du fromage, l'accord semble assez bon. En opérant de telle façon que les échantillons mesurés soient autant que possible identiques. on arrive à un accord de 0.01 daus la valeur du p_H. Le tableau XXIII représente des mesures faites par M. Sœncke Knudsen dans mon laboratoire avec notre dispositif très précis. On a fait, dans un même fromage, cinq séries de mesures avec trois électrodes différentes.

TABLEAU XXIII.

Séries	Electrode n° 2		Electrode n° 4		Electrode A	
	π	p_H	π	p_H	π	p_H
I.......	0.1747	5.06	0.1752	5.07	0.1749	5.06
II......	0.1748	6.06	0.1745	5.06	0.1752	5.07
III.....	0.1747	5.06	0.1748	5.06	0.1749	5.06
IV.....	0.1755	5.07	0.1753	5.07	0.1756	5.07
V......	(0.1729)	(5.03)	0.1748	5.06	0.1755	5.07

Une des valeurs de la cinquième série se trouve tout à fait en dehors des limites de l'exactitude. Un examen de l'électrode n° 2 prouva qu'elle avait subi un empoisonnement et même après avoir été traitée avec le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique, elle ne présenta pas des potentiels exacts dans des solutions simples de p_H connu.

L'exactitude absolue des déterminations du p_H fut déterminée par des mesures, et avec l'électrode à quinhydrone, et avec le dispositif de van Dam pour la recherche sur le fromage avec une électrode à hydrogène. La valeur moyenne des piles :

$$Pt \mid H^2, \text{fromage} \mid KCl \mid \text{fromage, quinhydrone} \mid Pt$$

était de 0,702 volt; l'écart entre cette valeur et le potentiel 0,701 valable pour des électrolytes dilués, s'explique par l'influence des sels (voir chapitre VIII et IX). M. Sœncke Knudsen propose donc de corriger cette influence en soustrayant 0,03 des valeurs trouvées pour le p_H au moyen de l'électrode à quinhydrone, quand il s'agit de fromages danois de concentration normale en NaCl. En tout cas, il faut faire attention à l'influence des sels sur les potentiels.

c. Détermination du p_H *des sucs gastriques, de l'urine, des fèces, du sérum, du sang et d'autres liquides biologiques.*

Beaucoup de recherches ont porté sur l'application de l'électrode à quinhydrone aux divers liquides biologiques. J'en mentionnerai quelques-unes à titre d'exemple.

α. *Sucs gastriques*. Avec M. O. M. Henriques (12) j'ai examiné des sucs gastriques en employant le dispositif décrit par Vera Lester (voir ci-dessus). Nous avons déterminé le p_H de 17 sucs gastriques, et avec l'électrode à quinhydrone, et avec l'électrode à hydrogène ; de plus, 7 des échantillons furent mesurés avec l'électrode capillaire à quinhydrone (voir chapitre IV). Les valeurs du p_H se trouvent dans le tableau XXIV.

TABLEAU XXIV.

Détermination des p_H des sucs gastriques.

Suc	Electrode à hydrogène	Electrode à quinhydrone	Electrode capillaire à quinhydrone
A	3.87	3.89	
B	1.72	1.70	
C	4.83	4.88	
D	4.58	4.53	
E	1.46	1.47	
F	1.46	1.45	
G	5.02	5.07	
H	1.83	1.87	
I	1.43	1.38	1.41
J	4.81	4.84	
K	3.37	3.37	3.37
L	1.73	1.69	1.74
M	1.38	1.36	
N	1.50	1.46	1.50
O	1.53	1.53	1.54
P	3.14	3.18	3.16
Q	3.54	3.57	3.52

L'accord est très bon ; mais pour la mesure avec l'électrode à hydrogène, il fallait au moins une demi-heure, tandis que la détermination avec l'électrode à quinhydrone est pratiquée en quelques minutes.

De plus, nous avons, par titrage électrométrique avec l'électrode à quinhydrone, examiné l'effet tampon de différents sucs gastriques. Les résultats des titrages sont enregistrés dans les courbes de la figure 10.

La figure montre deux courbes correspondant à des personnes souffrant d'hyperchylie, deux autres courbes qui correspondent à de l'achylie, et pour la comparaison, deux courbes déterminées par titrage des sucs gastriques normaux de deux personnes. On a employé 10 cc. du suc gastrique pour chaque titrage. Les ordonnées indiquent la quantité ajoutée de NaOH 0.1*n*, tandis que les abscisses indiquent les valeurs correspondantes du p_H.

Schmidt (68) et Schaefer et Schmidt (67), qui ont examiné l'applica-

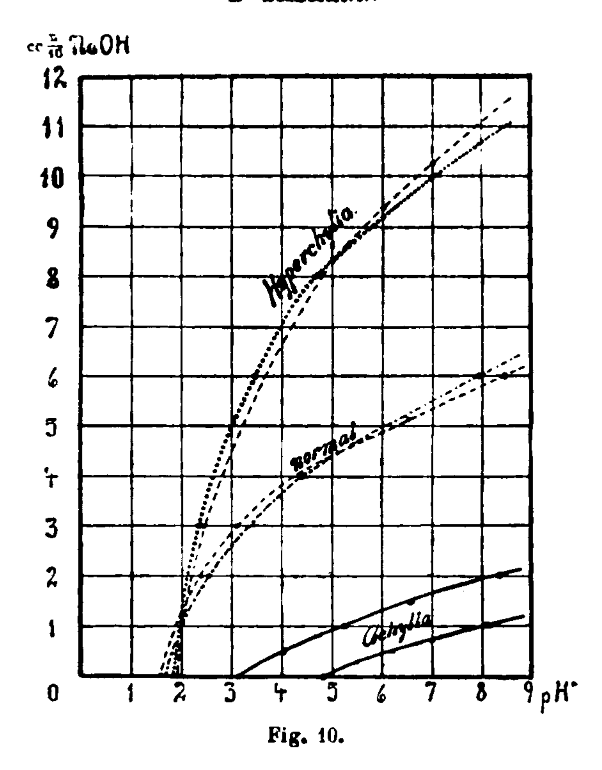


Fig. 10.

tion de l'électrode à one série de matières importantes pour la biologie, ont également constaté an très bon accord entre les valeurs du p_H trouvées avec l'électrode à hydrogène après 90 minutes, et avec l'électrode à quinhydrone après 2 minutes. Dans la figure 11, on trouvera un dispositif simple, employé par Schaefer et Schmidt

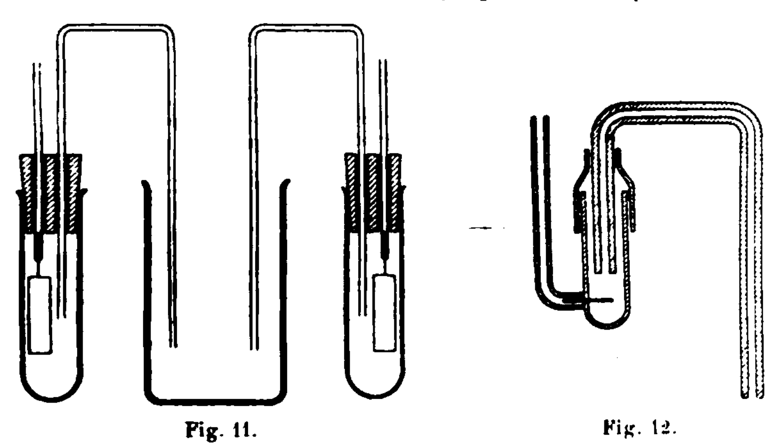


Fig. 11. Fig. 12.

pour les déterminations. L'une des deux électrodes est une électrode étalon à quinhydrone, l'autre est l'électrode examinée, qui est aussi une électrode à quinhydrone. En outre, Schaefer et Schmidt ont imaginé une micro-électrode, représentée par la figure 12.

La microélectrode, y compris le siphon, ne renferme que 3/4 de cc. de liquide. Schaefer et Schmidt ont comparé la microélectrode avec la macroélectrode représentée par la figure 11. L'accord est excellent dans les essais avec des sucs gastriques.

β. *Liquide cérébrospinal.* Schaefer et Schmidt ont appliqué leurs deux électrodes au liquide cérébrospinal. Dans le tableau XXV on

TABLEAU XXV.

p_H en liquide cérébrospinal.

Numéro	Colorométrie	Electrode à H² hydrogène	Electrode à quinhydrone	
			macro	micro
1...........	8.0	8.02	7.98	7.98
2...........	7.6-7.8	—	7.74	7.71
3...........	7.6-7.8	7.72	7.72	7.73

verra les valeurs de p_H trouvées par colorimétrie et par l'électrode à hydrogène aussi bien que par la macroélectrode et la microélectrode à quinhydrone.

γ. *Urine.* C'est aussi Schaefer et Schmidt *(l. c.)* qui ont appliqué l'électrode à quinhydrone à l'urine. Dans leur mémoire, ils ont comparé les déterminations électrométriques des p_H de 100 échantillons différents d'urine avec des déterminations colorimétriques. Il suffira d'en citer 10 exemples choisis au hasard ; on trouvera les valeurs dans le tableau XXVI.

TABLEAU XXVI.

Urine N°	p_H Colorimétrie	p_H Electrode à quinhydrone
10.............	5.6	5.59
20.............	5.8	5.82
30.............	6.0	6.05
40.............	6.2-6.4	6.33
50.............	6.4-6.6	6.47
60.............	6.6-6.8	6.75
70.............	7.0	7.04
80.............	7.4	7.38
90.............	8.4	8.42
100.............	8.0	7.97

On ne voit pas si Schaefer et Schmidt, dans les calculs de p_H, ont fait attention à l'influence des sels sur les potentiels, ce qui serait nécessaire dans le cas de l'urine, quand on indique les valeurs du p_H avec deux décimales. On peut estimer l'influence approximative égale à celle d'une solution 0.8 moléculaire de NaCl, c'est-à-dire qu'il faut soustraire 0.04 (voir chapitre IX) du p_H calculé directement à partir du potentiel mesuré.

Des déterminations de p_H dans l'urine, ont été faites aussi par Meeker et Oser (60), qui, également, ont trouvé un bon accord entre les déterminations avec l'électrode à quinhydrone et les déterminations colorimétriques.

δ. Fèces. Il est assez surprenant que l'on puisse appliquer l'électrode à un mélange aussi compliqué que les fèces. Néanmoins, Robinson (65) a montré un bon accord entre les valeurs de p_H obtenues avec l'électrode à hydrogène. Le tableau XXVII montre les valeurs

TABLEAU XXVII.

p_H en fèces.

p_H		p_H		p_H		p_H	
Elec. de H^2		Elec. à quinhydrone		Elec. de H^2		Elec. à quinhydrone	
a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
6.86		7.02	7.01	7.17	7.17	7.20	7.22
4.98	4.91	5.20	5.22	7.42	7.40	7.41	7.42
6.56	6.46	6.64	6.64	7.00	7.08	7.03	7.10
6.79	6.79	6.88	6.88	7.50	7.50	7.37	7.35
6.63	6.53	6.60	6.60	7.10	7.07	7.08	7.07
7.18	7.06	7.25	7.23	7.77	7.77	7.60	7.63
7.25	7.15	7.30	7.30	6.73	6.70	6.67	6.67
7.35	7.35	7.23	7.32	6.88		6.83	6.83
6.84	6.84	6.84	6.84	6.82	6.79	6.78	6.78
7.49	7.57	7.52	7.56	7.02	7.00	6.89	6.94
7.62	7.56	7.69	7.69	6.38	6.23	6.42	6.42

de p_H que Robinson a trouvées pour une série de fèces en faisant, dans la plupart des échantillons, des doubles déterminations (*a* et *b*), soit avec l'électrode à hydrogène, soit avec l'électrode à quinhydrone. Les déterminations sont faites à 20-26°.

ε. Sérum. Avec M. Glenn E. Cullen (32), j'ai examiné l'application de l'électrode au sérum du sang humain. Nous avons employé des électrodes capillaires de la construction indiquée dans le chapitre IV, mais dont la partie supérieure du fil de platine doré était [illegible]

cette partie fut isolée (*fig.* 13). On ne mesure donc que l'acidité du liquide qui humecte la partie inférieure du fil. Par conséquent, le potentiel ne sera pas influencé par un dégagement de CO^2 de la partie supérieure du liquide. Cette précaution est très importante quand il s'agit de la détermination des p_H des sérums qui sont en équilibre avec CO^2 à une pression définie.

Cement

C

Fig. 13.

Pour monter l'électrode, on a d'abord humecté le fil doré avec de l'eau ou une solution de NaCl 0.9 *n*; puis on a plongé le fil dans de la quinhydrone finement pulvérisée, de façon qu'il soit couvert d'une couche de quinhydrone. Après avoir placé l'électrode dans le vase électrode capillaire, on plonge la douille capillaire du vase dans le sérum à examiner. Celui-ci se trouve sous de l'huile de paraffine. Une petite quantité du sérum est aspirée dans le vase par un petit mouvement du tube, qui porte le fil doré. Il faut aspirer assez de sérum pour qu'une partie du « Khothinsky cément » se trouve dans le sérum. Puis la douille du vase électrode est plongée dans une solution de HCl saturée, et on mesure immédiatement le potentiel, par rapport à une électrode étalon.

Pour ces mesures, nous avons toujours commencé en mesurant le potentiel de l'électrode étalon par rapport à une électrode d'essai du même type que l'électrode employée pour les mesures, mais remplie d'un électrolyte de p_H connu et voisin du p_H du liquide à examiner, mode opératoire proposé par Cullen pour ce genre de travail. On fait ainsi par une ou deux mesures une correction expérimentale pour une série de circonstances, telles que des potentiels de diffusion et des erreurs à l'électrode étalon, qui peuvent influencer les potentiels. Mais, comme j'ai l'expérience que la manière employée par Cullen pour le calcul du p_H peut paraître assez compliquée à ceux qui n'y sont pas habitués, je me servirai, dans les tableaux suivants, non pas des potentiels directement mesurés, mais des potentiels des piles :

Quinhydrone, p_H connu | quinhydrone, p_H cherché.

Ces potentiels se calculent à partir des mesures citées dans notre mémoire en soustrayant le potentiel de la pile :

Electrode à calomel | quinhydrone, p_H connu

du potentiel de la pile.

Electrode à calomel | quinhydrone, p_H cherché.

La base vraie des potentiels indiqués dans les tableaux XXVIII et XXX est donc la valeur en p_H de l'électrode dont on s'est servi pour contrôler l'électrode au calomel.

Nous avons examiné d'abord la reproductibilité des mesures dans

un même sérum. Nous avons trouvé que les potentiels ne sont pas tout à fait constants, mais en mesurant après 1/2, 1 et 2 minutes, on peut voir si les potentiels sont assez stables pour les employer à la détermination du p_H, dont la valeur se calcule par l'équation :

$$p_H = p_H \text{ connu} + \frac{\pi}{0.0001984 \times T}$$

Dans le tableau XXVIII, on trouvera 6 mesures faites à 18°C dans un même sérum avec deux électrodes différentes. On verra que les valeurs de p_H calculées à partir des potentiels à 1 minute, s'accordent

TABLEAU XXVIII.

Quinhydrone, phosphate p_H 7.00 | KCl | sérum, quinhydrone.

Electrode N°	1/2 minute	1 minute	2 minutes	3 minutes	p_H à 1 minute
III........	0.0465	0.0465	0 0465	0.0470	7.81
IV........	0.0462	0.0465	0.0468	0.0470	7.81
III........	0.0452	0.0452	0.0447		7.78
IV........	(0.0450	0.0445	0.0435	0.0425	7.77)
III........	0.0460	0.0460	0.0453		7.80
IV........	0.0465	0.0462	0.0460		7.80

très bien. Mais le quatrième essai prouve que l'on peut aussi arriver à des potentiels qui changent si vite que l'on ne peut pas s'en servir pour la détermination du p_H. Je suis d'avis que les faibles déplacements des potentiels des cinq électrodes sont dus à l'action des corps protéiques du sérum sur la quinhydrone, tandis que les déplacements plus grands, qui arrivent de temps en temps, sont dûs à une diffusion de la solution de KCl dans le sérum, causée par une manipulation maladroite de l'électrode capillaire. De l'autre côté, en opérant avec soin, on évitera, en général, une diffusion nuisible pendant la durée des mesures, ce qui est prouvé par des mesures de la pile ;

Electrode au calomel saturée | KCl | phosphate p_H 7.00, quinhydrone

dont les potentiels observés se trouvent dans le tableau XXIX.

TABLEAU XXIX.

Electrode	1/2 minute	1 minute	2 minutes	4 minutes
III............	— 0.0490	— 0.0490	— 0.0490	— 0.0490
IV............	— 0.0490	— 0.0490	— 0.0490	— 0.0490

Après avoir trouvé que l'électrode à quinhydrone capillaire marche assez bien, nous avons mesuré les valeurs du p_H d'un sérum humain, qui était en équilibre avec CO^2 à 26 mm. et 20° C.

L'électrode au calomel était mesurée par rapport à une électrode à quinhydrone capillaire, dont l'électrolyte était un mélange de phosphate de p_H 7,80; j'indiquerai donc, comme ci-dessus, les potentiels de l'électrode en phosphate p_H 7,80 par rapport aux électrodes en sérum. Les valeurs se trouvent dans le tableau XXX.

Tableau XXX.

Quinhydrone, phosphate p_H 7.80 | KCl | sérum, quinhydrone.

Electrode	1/2 minute	1 minute	2 minutes	p_H à 1 minute
III.............	— 0.0165	— 0.0165	— 0.0175	7.51
IV.............	— 0.0170	— 0.0170	— 0.0185	7.51
III.............	— 0.0180	— 0.0175	— 0.0175	7.50
IV.............	— 0.0175	— 0.0175	— 0.0185	7.50

Le p_H du même sérum fut déterminé avec une électrode à hydrogène à une pression de CO^2 de 26 mm. On a trouvé les valeurs 7,50 et 7,52. L'accord est donc très bon (*).

Dans notre mémoire cité, nous avons contrôlé le fonctionnement des piles examinées de la manière suivante. En partant des potentiels mesurés, nous avons calculé les voltages des piles :

Quinhydrone, phosphate, hydrogène

et Quinhydrone, sérum, hydrogène

Ce calcul a été l'objet de quelques remarques de la part de Mislowitzer (62 a), qui prouvent que le calcul peut être mal entendu. Comme la méthode de vérification employée sera souvent utile dans des pareils cas, nous l'expliquerons ci-dessous.

Nous avons mesuré :

Electrode au calomel | phosphate p_H 7.80 H^2, 0,7035 et 0.7035 volt à 760 mm. hydrogène saturé de vapeurs d'eau. La correction pour la vapeur d'eau est (à 20°) 0.0003 volt; le potentiel corrigé est donc 0.7038 volt :

Electrode à calomel | phosphate p_H 7.80, quinhydrone
0.0000 volt à 20°.

(*) En comparant les valeurs du p_H dans le tableau 30 avec celles du tab. II du mémoire de M. Cullen et moi, on observera une faible différence, les valeurs indiquées dans le mémoire cité étant, pour les déterminations avec l'électrode à quinhydrone, 7.51, 7.50, 7.50 et 7.50 au lieu de 7.51, 7.51, 7.50 et 7.50. — Je profiterai de l'occasion pour corriger une faute d'impression dans le mémoire cité. La valeur 0.6856 volts dans le tableau II du dit mémoire doit être 0.6865 volts.

Pour éviter des spéculations inutiles, j'ajouterai que c'est par hasard que l'on a trouvé cette valeur de zéro. A une autre température le potentiel sera différent de zéro.

Pour la pile :

Quinhydrone. phosphate p_H 7.80, hydrogène

on aura le potentiel :

$$-0.0000 + 0.7038 = \mathit{0.7038\ volt}$$

Pour la pile :

Electrode à calomel | sérum, H^2 (26 mm. CO^2)

nous avons trouvé 0.6865 et 0.6873 volt à 20° C (moyenne : 0.6869). Ce potentiel est corrigé pour le contenu de CO^2, mais non pas pour la vapeur d'eau. C'est donc le potentiel de l'électrode à hydrogène en sérum à 760 mm. H^2 saturé de vapeur d'eau à 20°. La moyenne du potentiel corrigé est donc $0,6869 + 0.0003 = 0.6872$ volt. La valeur moyenne de la pile :

Electrode à calomel | sérum, quinhydrone

était de — 0.0171.

Pour la pile :

Quinhydrone, sérum, hydrogène

on aura donc le potentiel :

$$0.6872 + 0.0171 = \mathit{0.7043}$$

On voit d'abord que l'accord entre les valeurs 0.7038 et 0.7043 prouve que l'électrode s'applique aussi bien aux sérums qu'aux phosphates de p_H voisin de celui des sérums. Néanmoins, ces potentiels s'écartent d'un millivolt de la valeur 0.7027 qui, suivant le coefficient de température des piles du type examiné, est le voltage d'une telle pile à 20° (*).

Dans le mémoire de Mislowitzer cité plus haut, on trouvera aussi des mesures, qui prouvent l'applicabilité de l'électrode à la détermination du p_H des plasmas, resp. sérums dilués.

Sang. — M. Cullen (32) et moi, nous n'avons pas pu, avec l'électrode capillaire, mesurer le p_H du sang, les potentiels n'étant pas assez stables. Mais il y a des auteurs, qui indiquent qu'en se servant d'autres dispositifs, ils ont réussi à appliquer l'électrode à quinhydrone à un système aussi compliqué que le sang, qui contient non seulement des protéines, mais, en même temps, des oxydants et des réducteurs, qui peuvent réagir avec la quinhydrone.

D'abord, Corran et Lewis (30) ont appliqué l'électrode à une série d'échantillons de sang non dilués. Plus tard Meeker et Oser (60) ont mesuré les valeurs du p_H de sangs assez dilués avec de la solution

(* A cause des petites inexactitudes des calculs, on trouvera, dans le mémoire cité, les valeurs 0.7037 et 0.7042 au lieu des valeurs 0.7038 et 0.7043.

physiologique de chlorure de sodium, et ils ont constaté un accord assez bon entre les valeurs trouvées avec l'électrode à quinhydrone et celles trouvées par mesure colorimétrique.

Le contrôle, à mon avis indispensable, avec l'électrode à hydrogène, se trouve dans une recherche très récente de Mislowitzer (61, 62, 62 a), qui a mesuré les valeurs des p_H de mélanges de sang et de solution physiologique de chlorure de sodium. Les potentiels de tels mélanges semblent assez stables. Je citerai de ce mémoire, dans les tableaux XXXI et XXXII ci-dessous, des mesures

TABLEAU XXXI.

Stabilité des potentiels de la pile.

Quinhydrone, HCl 0.01 *n*, KCl 0.09 *n* sang dilué, quinhydrone

Sang I		Sang II		Sang III	
Temps	Volt	Temps	Volt	Temps	Volt
15 secondes.	0.169	20 secondes.	0.163	20 secondes.	0.172
25 — .	0.171	35 — .	0.164	1 m. 15 sec.	0.177
45 — .	0.173	50 — .	0.165	2 minutes..	0.177
1 minute...	0.174	1 m. 5 sec.	0.166	4 — ..	0.176
2 minutes..	0.174	2 minutes..	0.166	5 — ..	4.175
7 — ..	0.174	5 — ..	0.166	7 — ..	0 174
8 — ..	0.173	6 — ..	0.165	10 — ..	0.172
9 — ..	0.172	7 — ..	0.164	16 — ..	0.171
12 — ..	0.170	8 — ..	0.163		
14 — ..	0.169	12 — ..	0.160		

TABLEAU XXXII.

Accord entre déterminations avec l'électrode à quinhydrone et avec l'électrode à hydrogène en sang dilué.

Sang. N°	Elec. à hydrogène.			Elec. à quinhydrone		
	Volt	Température	p_H	Volt	Température	p_H
1	0.685	20° C	7.51	0.169	20°5 C	7.52
2	0.679	20	7.40	0.163	21	7 42
3	0.689	21	7.56	0.172	22	7.56
4	0.685	20.5	7.50	0.171	22	7.53
5	0.686	18	7.55	0.173	21.5	7.58
6	0.681	19	7.45	0.164	20.5	7.44

qui prouvent la stabilité des potentiels, et des mesures qui montrent le bon accord entre les valeurs trouvées avec l'électrode à quinhydrone et avec l'électrode à hydrogène. Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode étalon à quinhydrone (0.01-*n* HCl, 0.09-*n* KCl).

Il semble donc qu'il soit possible d'utiliser l'électrode à quinhydrone à l'étude du sang aussi, en employant du sang dilué.

J'ajouterai que Mislowitzer a imaginé une microélectrode spéciale, qui semble assez pratique pour les déterminations en question. Elle consiste en une petite seringue qui contient l'électrode

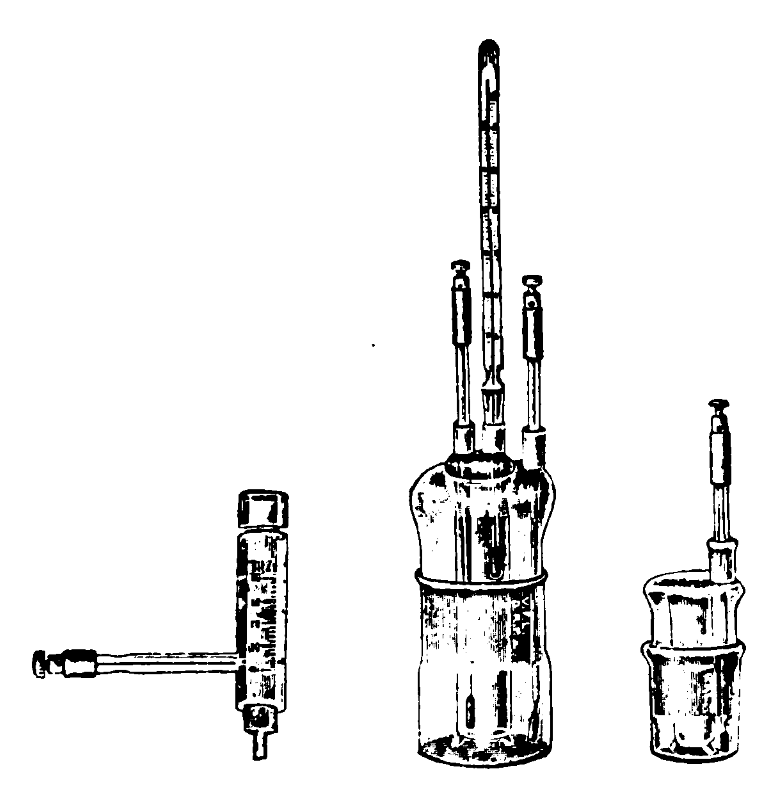


Fig. 14. Fig. 15.

métallique (*fig.* 14); pour l'étude du sang, Mislowitzer préfère des électrodes de platine aux électrodes d'or ou dorées.

Mislowitzer (61) a aussi imaginé un vase électrode, qui contient en même temps l'électrode à examiner et l'électrode étalon (*fig.* 15). Le vase inférieur est rodé dans le vase extérieur, et les deux parties sont réunies par une mince couche d'une solution de chlorure

de potassium. Smolik (74) a décrit un dispositif (*fig.* 16) basé sur la même idée.

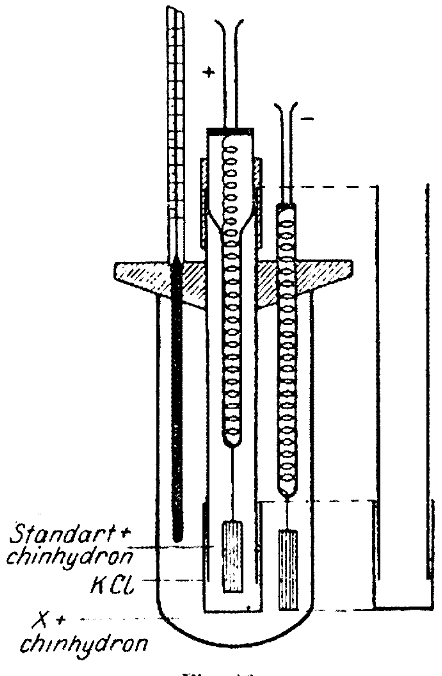


Fig 16.

Autres matières. — Outre les applications décrites ci-dessus, on a employé l'électrode à quinhydrone dans l'étude de beaucoup d'autres matières, telles que les vins, la bière, le blé, le pain et d'autres substances. Mais je ne citerai pas de détails, parce que, le plus souvent, on s'est contenté de constater la stabilité et la reproductibilité des potentiels ; il reste donc à faire des mesures, qui prouvent l'accord des déterminations avec l'électrode à quinhydrone et avec l'électrode à hydrogène, recherches qui me semblent indispensables, si l'on désire se garantir des erreurs. Egalement, des essais faits par Hugonin (46) avec des solutions employées dans la tannerie, semblent montrer qu'il sera nécessaire de faire des comparaisons avec l'électrode à hydrogène avant d'employer l'électrode à quinhydrone dans la tannerie. Il faut considérer que les acides tanniques sont de forts réducteurs, qui doivent bien réagir avec de la quinone en déplaçant la proportion entre les concentrations en quinone et en hydroquinone.

* * *

Remarques finales

Après avoir considéré, et les qualités avantageuses de l'électrode à quinhydrone, et les obstacles qui s'opposent à son application à quelques matières, il semble naturel d'envisager si l'on ne

pourrait pas faire une meilleure électrode avec d'autres quinhydrones, dont beaucoup maintenant sont examinées pour leurs potentiels d'hydrogénation [Conant et ses collaborateurs (26-29); La Mer et Lillian Baker (4). Biilmann (6), Biilmann, Langseth Jensen et Pedersen (11)]. On pourra aussi penser employer d'autres espèces chimiques. Mais il faut avouer qu'il ne semble pas facile de trouver un corps, qui fonctionnerait mieux que la benzoquinhydrone.

D'abord, la benzoquinhydrone est plus stable que beaucoup d'autres quinhydrones, ce qui est important pour effectuer l'addition de la quinone et de l'hydroquinone en question, en quantités équimoléculaires.

On pourrait désirer une valeur moins élevée du coefficient de température de l'électrode; mais, ce coefficient a presque la même valeur pour les diverses quinhydrones simples, et on ne peut pas supposer que leurs constantes de dissociation présenteront des différences, qui peuvent influer essentiellement sur l'applicabilité de l'électrode à des solutions alcalines.

Les alloxantines, que j'ai examinées avec M. Lund (*), donnent des potentiels bien précis, mais pas assez stables, et, de plus elles sont tellement oxydables, même dans des solutions acides, qu'une application pratique des alloxantines au lieu de la quinhydrone ne serait pas possible.

Enfin, on pourrait imaginer des mélanges artificiels d'un oxydant et d'un réducteur, qui puissent fonctionner comme la quinhydrone. Mais, je pense qu'il sera difficile d'arriver à un mélange, qui présentera les propriétés utiles qui se trouvent réunies dans la molécule bien définie de la benzoquinhydrone.

XIV. — Formules et tableaux pour la détermination des p_H avec l'électrode a quinhydrone.

a) *Mesures avec deux électrodes du même genre.*

Nous avons vu que l'on peut déterminer le p_H d'une solution en *mesurant le potentiel d'une électrode à quinhydrone ou à quinoquinhydrone ou à hydroquinhydrone*, dont la valeur du p_H est connue, *par rapport à une électrode du même genre*, faite avec la solution à examiner. Pour ces trois combinaisons on aura :

$$p_H \text{ cherché} = p_H \text{ connu} - \frac{\pi}{0.00019837 \times T}$$

où π indique de combien le potentiel de l'électrode à p_H connu est plus positif que celui de l'électrode à p_H cherché.

Les valeurs de la fraction $\frac{\pi}{0.00019837 \times T}$, calculées pour 18° C (291°,09 absolu) se trouvent dans le tableau XXXV pour l'intervalle

(*) *Ann. Ch.* (9), 1923, t. **19**, p. 13.

de π que l'on aura occasion de mesurer avec les électrodes en question.

Les valeurs de la dite fraction étant calculées pour la température de 18° C, elles ne correspondront pas exactement à des potentiels mesurés à d'autres températures. L'écart causé par une certaine différeuce Δt de température est proportionel à π, c'est-à-dire que l'on peut calculer des valeurs correspondantes de π et de Δt, qui permettront l'application du tableau avec une exactitude donnée en p_H. Dans le tableau XXXIV se trouvent les valeurs maxima de π auxquelles on peut, pour différentes valeurs de Δt, utiliser le tableau XXXV sans que l'erreur que l'on introduit excède 0.01 resp. 0.05 dans la valeur du p_H. Si l'on applique, connue électrode étalon, la solution 0.01 *n* en HCl et 0.09 *n* en KCl, la valeur de p_H connu sera 2.029 (voir chap. XIII), ou, d'après les mesures de Sœrensen et Linderstrœm Lang (76) 2.038.

b) *Mesures par rapport à des électrodes au calomel* 0.1 *n*, 1.0 *n* ou 3.5 *n*.

1° *L'électrode à quinhydrone simple.* — La valeur de p_H se calcule par la formule :

$$p_H = \frac{\pi + \pi_Q - \pi_0}{0.00019837 \times T}$$

où π indique de combien le potentiel de l'électrode étalon est plus positif que celui de l'électrode à examiner, tandis que π_Q est le potentiel d'une électrode à quinhydrone par rapport à une électrode à hydrogène, qui contient le même électrolyte que l'électrode à quinhydrone. π_0 est le potentiel de l'électrode étalon au calomel par rapport à une électrode à hydrogène, dont la pression d'hydrogène pur est d'une atmosphère, et dont l'électrolyte est 1 *n* en ions hydrogène.

En partant des valeurs de π_Q, citées dans ce mémoire, en appliquant des mesures de π_0 de Sœrensen et Linderstrœm Lang et des notions de Clark, on calcule pour $\pi_Q - \pi_0$ les valeurs indiquées dans le tableau XXXIII.

Tableau XXXIII.

$\pi_Q - \pi_0$.

Température	Électrode à calomel		
	0.1 *n*	1.0 *n*	3.5 *n*
15° C.........	0.3682	0.4193	0.4503
18............	0.3662	0.4178	0.4493
20	0.3648	0.4168	0.4486
25............	0.3614	0.4143	0.4468
30............	0.3580	0.4118	0.4451
37.5	0.3534		

Il faut considérer le signe de π mesuré, qui passe de + à — pour

des valeurs de p_H, qui dépendent de la température, et qui varient pour les différentes électrodes à calomel. A 18° C on aura :

Electrode à calomel	π positif		π négatif
0.1 n..............	$p_H >$	6.34	$> p_H$
1.0 n..............	— $>$	7.24	$>$ —
3.5 n..............	— $>$	7.78	$>$ —

2° *Electrode à quino-quinhydrone.* — **Pour cette électrode on aura :**

$\pi_Q - \pi_0$ à 18° C.

Electrode à calomel		
0.1 n	1.0 n	3.5 n
0.4182	0.4698	0.5013

3° *Electrode à hydro-quinhydrone.* — **En partant des mesures de Schreiner pour π_Q, se calculent les valeurs indiquées ci-dessous pour $\pi_Q - \pi_0$.**

TABLEAU XXXIV.

$\pi_Q - \pi_0$.

Température	Electrode à calomel 0.1 n	1.0 n	3.5 n
15° C.........	0.2813	0.3324	0.3634
18............	0.2796	0.3312	0.3627
20............	0.2784	0.3304	0.3622
25............	0.2754	0.3283	0.3608
30............	0.2727	0.3265	0.3598

Quant au signe de π mesuré, on aura à 18° :

Electrode à calomel	π positif		π négatif
0.1 n..............	$p_H >$	4.84	$> p_H$
1.0 n..............	— $>$	5.73	$>$ —
3.5 n..............	— $>$	6.28	$>$ —

Il va de soi qu'en employant comme électrode étalon des électrodes au calomel, on peut aussi se servir du tableau XXXV pour les calculs de p_H.

c) *Appareils spéciaux pour éviter des calculs de p_H.*

Bien entendu, on pourra faire des appareils spéciaux, qui indiquent directement les valeurs de p_H au lieu des potentiels. L'appareil de Hetterschy peut servir d'exemple. A la conférence de pédologie, à Rome, en 1924, j'ai présenté un autre modèle. De tels appareils, qui éliminent les calculs, sont bien pratiques pour des

recherches en même temps très spécialisées et exécutées sur une grande échelle. Le plus souvent, on préféra mesurer les potentiels et calculer les valeurs du p_H, soit à l'aide des tableaux comme ci-dessous, soit avec des appareils faits spécialement pour ces calculs. Un tel appareil, applicable aux déterminations de p_H avec l'électrode à quinhydrone, a été imaginé par A. Hock (12, 13).

d) *Tableaux pour la détermination de p_H.*

Les tableaux XVXV et XXVI servent à éviter quelques-uns des calculs pour la détermination du p_H. Le tableau XXXV contient les valeurs de la fraction :

$$\frac{\pi}{0.00019837 \times T}$$

à 18° C, pour des valeurs de π entre 0.0000 et 0.5090 volt. C'est seulement à cause des interpolations pour des dixièmes de millivolts que les valeurs de p_H sont indiquées avec trois décimales.

Le tableau est exact pour 18° C; mais, dans des circonstances spéciales, il peut être employé pour des températures qui s'écartent de 18° C. L'écart de température tolérable dépend non seulement de l'exactitude désirée, mais aussi de la valeur de π. Dans le tableau XXXVI on trouvera, pour les exactitudes 0.01 et 0.05 en p_H, les valeurs maxima jusqu'auxquelles on peut appliquer le tableau XXXV à des températures qui s'écartent de 18° C. Il faut observer que les tableaux ainsi que les formules indiquées ci-dessus, présument que la température de l'électrode étalon et de l'électrode examinée est la même.

Dans la pratique, il peut arriver qu'il soit difficile de maintenir une température voisine de 18° C. On peut alors se servir des formules citées, qui permettent le calcul du p_H pour une température quelconque, ou bien, on peut se servir des électrodes étalons de p_H voisins de celui de l'électrode à examiner (voir exemple 1 b).

Exemples d'application.

Deux électrodes à quinhydrone.

Exemple 1, a. — Le potentiel d'une électrode étalon à p_H 2,029 est trouvé supérieur de 0,2878 volt à celui de l'électrode à p_H cherché.

Selon le tableau XXXV, on a :

0.287	volt........................	4.970
0.0008	—	0.014
		4.984

$$p_H = 2.029 + 4.984 = 7.01$$

Selon le tableau XXXVI, l'écart tolérable de 18° C pour une exactitudeten p_H de 0.01 sera de 0°,5-0°,6 pour 0,2878 volt.

Exemple 1, b. — Si, au contraire, le p_H de l'électrode étalon est de 6.00, on trouvera, pour la même solution à examiner, le poten-

tiel 0,0584. Pour ce potentiel, on trouvera, dans le tableau XXXV, la valeur 1,011, où le p_H cherché sera :

$$p_H = 6.00 + 1.011 = 7.01$$

Mais, dans ce cas, l'écart tolérable de température sera, selon le tableau XVXVI, 2-3° C pour la même exactitude de 0,01 en p_H que nous venons de considérer.

Exemple 2. — Potentiel de l'électrode étalon à p_H 2,029 trouvé 0,0564 volt *moins positif* que celui de l'électrode à p_H cherché :

0.056	0.970
0.0004	0.007
	0.977

$$p_H = 2.029 - 0.977 = 1.05$$

L'écart tolérable de 18° C pour l'exactitude 0,01 en p_H est, selon le tableau XXXVI, 3° C pour 0,0564 volt.

Électrode au calomel.

Exemple 3. — Electrode au calomel 3,5n par rapport à l'électrode à quinhydrone :

π mesuré à 18° C	— 0.2699
$\pi_Q - \pi_0$ (tableau XXXIII)	0.4493
$\pi + \pi_Q - \pi_0$	0.1794

p_H (tableau XXXV) = 3.11

Écart tolérable pour 0,1794 volt à l'exactitude 0,1 en p_H (tableau XXXVI) est 0°,9-1° C.

Exemple 4. — Electrode au calomel 0,1n par rapport à l'électrode à quinhydrone :

π mesuré à 18° C	0.0473
$\pi_Q - \pi_0$ (tableau XXXII)	0.3662
$\pi + \pi_Q - \pi_0$	0.4135

p_H (tableau XXXV) = 7.16

Écart tolérable pour 0,4135 volt à l'exactitude 0,1 en p_H (tableau XXXVI) est 0°,4-0°,5 C.

Tableau XXXV.

Valeurs en volts de $\frac{\pi}{0.00019837 \times T}$ à 18° C. (291°.09 absolu).

π	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.00	0.000	017	035	052	069	087	104	121	139	156
0.01	173	190	208	225	242	260	277	294	312	329
0.02	346	364	381	398	416	433	450	468	485	502
0.03	520	537	554	571	589	606	623	641	658	675
0.04	693	710	727	745	762	779	797	814	831	849
0.05	866	883	901	918	935	952	970	987	*004	*022
0.06	1.039	056	074	091	108	126	143	160	178	195
0.07	212	230	247	264	282	299	316	333	351	368
0.08	385	403	420	437	455	472	489	507	524	541
0.09	559	576	593	611	628	645	663	680	697	714
0.10	732	749	766	784	801	818	836	853	870	888
0.11	905	922	940	957	974	992	*009	*026	*044	*061
0.12	2.078	095	113	130	147	165	182	199	217	234
0.13	251	269	286	303	321	338	355	373	390	407
0.14	425	442	459	476	494	511	528	546	563	580
0.15	598	615	632	650	667	684	702	719	736	754
0.16	771	788	806	823	840	857	875	892	909	927
0.17	944	961	979	996	*013	*031	•*048	*065	*083	*100
0.18	3.117	135	152	169	187	204	221	238	256	273
0.19	290	308	325	342	360	377	394	412	429	446
0.20	464	481	498	516	533	550	567	585	602	619
0.21	637	654	671	689	706	723	741	758	775	793
0.22	810	827	845	862	879	897	914	931	948	966
0.23	983	*000	*018	*035	*052	*070	*087	*104	*122	*139
0.24	4.156	174	191	208	226	243	260	278	295	312
0.25	329	347	364	381	399	416	433	451	468	485
0.26	503	520	537	555	572	589	607	624	641	659
0.27	676	693	710	728	745	762	780	797	814	832
0.28	849	866	884	901	918	936	953	970	988	*005
0.29	5.022	040	057	074	091	109	126	143	161	178
0.30	195	213	230	247	265	282	299	317	334	351
0.31	369	386	403	421	438	455	472	490	507	524
0.32	542	559	576	594	611	628	646	663	680	698
0.33	5.715	732	750	767	784	802	819	836	853	871

Interpolation pour des dixièmes de millivolts.

Dixièmes de milliv.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	0.002	3	5	7	9	10	12	14	16

TABLEAU XXXV *(suite)*.

π	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.34	5.888	905	923	940	957	975	992	*009	*027	*044
0.35	6.061	079	096	113	131	148	165	183	200	217
0.36	234	252	269	286	304	321	338	356	373	390
0.37	408	425	442	460	477	494	512	529	546	564
0.38	581	598	615	633	650	667	685	702	719	737
0.39	754	771	789	806	823	841	858	875	893	910
0.40	927	945	962	979	996	*014	*031	*048	*066	*083
0.41	7.100	118	135	152	170	187	204	222	239	256
0.42	274	291	308	325	343	360	377	395	412	429
0.43	447	464	481	499	516	533	551	568	585	603
0.44	620	637	655	672	689	706	724	741	758	776
0.45	793	810	828	845	862	880	897	914	932	949
0.46	966	984	*001	*018	*036	*053	*070	*087	*105	*122
0.47	8.139	157	174	191	209	226	243	261	278	295
0.48	313	330	347	365	382	399	417	434	451	468
0.49	486	503	520	538	555	572	590	607	624	642
0.50	8.659	676	694	711	728	746	763	780	798	815

Interpolation pour des dixièmes de millivolts.

Dixièmes de milliv.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
*p*H	0.002	3	5	7	9	10	12	14	16

TABLEAU XXXVI.

Exactitude en *p*H 0.01	π	Exactitude en *p*H 0.05	π
0.1°	1.681	1°	0.843
0.2	0.841	2	0.423
0.3	0.561	3	0.283
0.4	0.421	4	0.213
0.5	0.337	5	0.171
0.6	0.281	6	0.143
0.7	0.241	7	0.123
0.8	0.211	8	0.108
0.9	0.187	9	0.096
1.0	0.168	10	0.087
2.0	0.085		
3.0	0.057		
4.0	0.043		
5.0	0.034		

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. F. AUERBACH und E. SMOLCZYK : Zur Theorie und Praxis der elektrometrischen Säuretitration, *Z. phys. Ch.*, t, **110**, p. 65 (1924).
2. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN und S. A. SCHOU : Uber die Titration von Alkaloiden, *Z. für Elektrochemie*, t. **31**, p. 185 (1925).
3. H. BAGGESGAARD-RASMUSSEN og C. A. CHRISTENSEN : Sur l'application de borate de sodium au lieu d'hydroxyde de sodium pour la titration des bases faibles (texte en danois), *Dansk Tidskrift for Farmaci*, p. 65 (1926).
4. Lillian E. BAKER ; The effect of substitution on the free energy of reduction of benzoquinone, Dissertation, Columbia University (1922).
5. Einar BIILMANN : Kinhydroners Brintning (Hydrogénation des quinhydrones) *Københavns Universitets Aarsskrift*, 1920.
6. Einar BIILMANN : Sur l'hydrogénation des quinhydrones, *Ann. de Chimie* (9), t. **15**, p. 109 (1921).
7. Einar BIILMANN et Hakon LUND : Sur l'électrode à quinhydrone, *Ann. de Chimie* (9), t. **16**, p. 321 (1921).
8. Einar BIILMANN : Oxidation and reduction potentials of organic compounds, *Trans. Faraday Society*, t. **19**, p. 676 (1923).
9. Einar BIILMANN : Comments to a paper by Dr. Pring on « The determination of affinity constants by the hydrogen and the quinhydrone electrode », *Trans. Faraday Society*, t. **19**, p. 819 (1923).
10. Einar BIILMANN and Inger KRARUP : The temperature coefficient of the quinhydrone electrode, *Journ. Chem. Soc. London*, t. **125**, p. 1954 (1924).
11. Einar BIILMANN : On the measurement of hydrogen ion concentrations in soil by means of the quinhydrone electrode, *Journ. Agricultural Science*, t. **14**, II, p. 232 (1924).
12. Einar BIILMANN et O. M. HENRIQUES : Titrimetriske Studier over det Evaldske Prœvemaaltid, *Bibliothek for Læger* (Kœbenhavn), t. **116**, p. 569 (1924).
13. Einar BIILMANN et Jakob BLOM : Electrometric studies on azo- and hydrazo compounds, *Journ. Chem. Soc. London*, t. **125**, p. 1719 (1924).
14. Einar BIILMANN, A. LANGSETH JENSEN and Kai O. PEDERSEN : Method of measuring the reduction potentials of the quinhydrones, *Journ. Chem. Soc. London*, t. **127**, p. 199 (1925).
15. Einar BIILMANN et A. LANGSETH JENSEN : Sur la préparation de l'hydrogène pur pour des électrodes à hydrogène. *Bull. Soc. chim.*, t. **41**, p. 147.
16. Einar BIILMANN et A. LANGSETH JENSEN : Sur le potentiel de l'électrode à quinhydrone par rapport à l'électrode à hydrogène, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 151.

17. Sven Bodforss : Uber die Beeinflussen von verschiedenen chemischen Reaktionen durch Substituenten, *Z. phys. Chemie*, t. **102,** p. 40 (1922).
18. Sven Bodforss : Titration électrométrique de phosphate (en suédois), *Svensk Kemisk Tidsskrift*, t. **37,** p. 296 (1925).
19. C. H. Bornebusch : Skovbundsstudier IV-IX (Disquisitions on flora and soil of Danish woodlands IV-IX), *Det forstlige Forsœgsvæssen i Danmark*, t. **8,** p. 181 (1925).
20. Ch. Brioux et J. Pien : Emploi de l'électrode à quinhydrone pour la détermination du p_H des sols, *C. R.*, t. **181,** p. 141 (1925).
21. Harald R. Christensen und S. Tovborg Jensen : Untersuchungen bezüglich der zur Bestimmung der Bodenreaktion benutzten Metoden, *Internat. Mitteilungen für Bodenkunde*, t. **14,** p. 1 (1925).
22. Harald R. Christensen and S. Tovborg Jensen : On the quantitative determination of the lime requirement of the soil, *C. R. de la 2e Com. de l'Assoc. Internat. de la Science du Sol*, Groningue 1926, p. 35 (1926).
23. W. Mansfield Clark : Determination of hydrogen ions, Baltimore, 1922.
24. W. Mansfield Clark : Studies on oxidation-reduction, *Public health reports*, N° 823, p. 443, Washington, 1923.
25. W. Mansfield Clark : Recent studies on reversible oxidation-réduction in organic chemistry, *Chemical Reviews*, t. **2,** p. 127 (1925).
26. J. B. Conant, H. M. Kahn, L. F. Fieser aud S. S. Kurtz : An électrochemical study on the reversible reduction of organic compounds, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **44,** p. 1382 (1922).
27. J. B. Conant and L. F. Fieseu : Free and total energy changes in the reduction of quinones, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **44,** p. 2480 (1922).
28. J. B. Conant and L. F. Fieser : Reduction potentials of quinones I. The effect of the solvent on the potentials of certain benzoquinones, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **45,** p. 2194 (1923).
29. J. B. Conant and L. F. Fieser : Reduction potentials of quinones II. The potentials of certain derivatives of benzoquinone. naphthoquinone and anthraquinone, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **46,** p. 1858 (1923).
30. J. W. Corran and W. C. Lewis : The hydrogen ion concentration of the whole blood of normal males and of cancer patients measured by means of the quinhydrone electrode, *Biochem. Journ. Cambridge*, t. **18,** p. 1358 (1924).
31. F. M. Cray and G. M. Westrip : The preparation of solutions of standard hydrogen ion concentration and the measurement of indicator ranges in an acetone-water mixture containing 10 per cent of water, *Trans. Faraday Soc.*, t. **21** (1925).
32. Glenn E. Cullen and Einar Biilmann : The use of the quinhydrone electrode for hydrion concentration determination on serum, *Journ. biolog. Chemistry*, t. **64,** p. 727 (1925).

33. L. EBERT : Ueber die Dissociationskonstanten zweibasischer Säuren und das Normalpotential der Chinhydronelektrode in absolutem Methylalkohol, *D. ch. G.*, t. **58**, p. 175 (1925).
34. L. EBERT : Ueber die Geschwiudigkeit der Addition vom Chlorwasserstoff an Chinon in Methylalkohol, *Z. für Elektrochemie*, p. 113 (1925).
35. F. S. GRANGER and J. M. NELSON : Oxidation and reduction of hydroquinone and quinone from the standpoint of electromotive-force measurement, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **43**, p. 1401 (1921).
36. F. HABER und R. RUSS : Ueber die elektrische Reduktion, *Z. phys. Chemie*, t. **47**, p. 257 (1904).
37. L. J. HARRIS : The titration of amino and carboxyl-groups in aminoacids, polypeptides etc., *Proc. Roy. Soc. London*, t. **95**, p. 440 (1923).
38. H. HESSELMAN : Studien über die Humusdecke des Nadelswaldes, *Meddelande fran Statens Skogsforsökstanstalt*, t. **22**, N° 5, p. 196 (1926).
39. C. W. G. HETTERSKY : Ein Potentiometer für Massenarbeit, *Landwirtschaffliche Jahrbücher*, p. 216 (1926).
40. D. J. HISSINK und van der SPEK : Die p_H-Bestimmung des Bodens nach der Biilmannschen Chinhydron Methode, *C. R. de la 2e Com. de l'Assoc. Internat. de la Science du Sol*, t. **A**, p. 29, Groningue (1926).
41. D. J. HISSINK und van der SPEK : Ueber Titrationskurven von Humusböden, ib. 35 (1926).
42. A. HOCK : Eine neue Skala zur direkten p_H-Ablesung, *Z. angew. Chemie*, t. **30**, p. 646 (1926).
43. A. HOCK : Die elektrometrische Messung der Wasserstoffionen mit Hilfe des Chinhydronverfahrens und ein neue gebrauchsfertige Apparatur dazu, *Z. angew. Ch.*, t. **30**, p. 647 (1926).
44. J. HUDIG : Ueber die quantitative Bestimmung der Kalkbedurftigkeit der Humusböden, *C. R. de la 2e Com. de l'Assoc. Internat. de la Science du Sol*, t. **A**, p. 116, Groningue (1926).
45. J. HUDIG und H. W. G. HETTERSKY : Ein Verfahren zur Bestimmung des Kalkzustandes der Humussandböden, *Landwirtschafftliche Jahrbücher*, p. 207 (1926).
46. G. HUGONIN : L'application de l'électrode à quinhydrone pour la détermination de la concentration en ions hydrogène des liqueurs de tannerie, *Journ. Amer. Leather Chem. Assoc.*, t. **20**, p. 52, cité dans *Chem. Zentralblatt*, t. **2**, p. 255 (1925).
47. Söncke KNUDSEN : Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Käses mittels der Chinhydronelektrode, *Z. für Untersuch. der Nahrungs und Genussmittel*, t. **50**, p. 300 (1925).
48. I. M. KOLTHOFF : Die Verwendung der Chinhydron statt der Wasserstoffelektrode bei potentiometrischen Aziditätsbestimmungen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. **42**, p. 186 (1923).
49. J. M. KOLTHOFF : Die Zuverlässigkeit der Chinhydronelektrode für die Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen in verschiedenen Lösungen, *Z. für physiol. Chem.*, t. **144**, p. 259 (1925).

50. V. K. LA MER and Lillian E. BAKER : The effect of substitution on the free energy of oxidation-reduction reactions I. Benzoquinone derivatives, *Journ. Am. Chem Soc.*, t. **44**, p. 1954 (1922).

51. V. K. LA MER and T. R. PARSONS : The application of the quinhydrone electrode to electrometric acid-base titrations in presence of air and the factors limiting its use in alkaline solutions, *Journ. Biol. Chemistry*, t. **57**, p. 613 (1923).

52. V. K. LA MER and E. K. RIDEAL : The influence of hydrogen ion concentration on the auto-oxidation of hydroquinone. A note on the stabiiity of the quinhydrone electrode, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. **46**, p. 223 (1924).

53. Erik LARSSON : Bestimmung der zweiten Dissociationskonstanten einiger Säuren aus elektrometrischen Messungen. I–II, *Z. anorg. und allgem. Chemie*, t. **125**, p. 281 (1922), t. **140**, p. 292 (1924).

54. Erik LARSSON : Untersuchungen über die elektrolytische Dissociation einiger Elektrolyten in Aethylalkohol, Thèse, Lund, (1924).

55. Vera LESTER : On the measurement of hydrion concentration in some dairy products by means of Biilmann's quinhydrone electrode, *The Journ. of Agricultural Science*, t. **14**, p. 634 (1924).

56. K. LINDERSTRŒM-LANG : On the salting-out effect, *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg*, t. **15**, N° 4 (1925).

57. K. LINDERSTRŒM-LANG et S. KODAMA : The solubility of casein in hydrochloric acid, *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg*, t. **16**, N° 1 (1925).

58. K. LINDERSTRŒM-LANG : Measurements with the quinhydrone electrode, *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg*, t. **16**, N° 3 (1925).

59. Hakon LUND : Studier i Trifenylmetangruppen, Thèse, Copenhague (1926).

60. George H. MEEKER et Bernhard L. OSER : Titrimetric double hydrogen or quinhydrone electrode systems for hydrion determination; applications to urine and blood. *The Journ. Biol. Chemistry*, t. **67**, p. 307 (1926).

61. E. MISLOWITZER : Zur H-Ionenmessung mit Quinhydron. Eine neue Doppelelektrode in Becherglasform, *Biochem. Zeitschr.*, t. **159**, p. 72 (1925).

62. E. MISLOWITZER : Zur H-Ionnenmessung von Blut. Die Spitze als Ableitungs-elektrode, *Biochem. Zeitschr.*, t. **159**, p. 77 (1925).

62 *a*). E. MISLOWITZER : Messung des p_H von Plasma, Serum und Blut mit der Chinhydronmethode, *Klinische Wochenschrift.*, t. **5**, p. 1863 (1926).

63. J. N. PRING : Determination of the affinity constants of bases by the hydrogen and the quinhydrone electrodes, *Trans. Faraday Soc.*, t. **19**, p. 705 (192

64. Herman RINDE : A method for determination of the adsorption of ions on colloidal particles by means of Donnans membrane equilibrium theory, *Phil. Mag.*, t. **1**, p. 32 (1926).
65. C. S. ROBINSON : The use of the quinhydrone electrode for the determination of hydrion concentration in feces, *Journ. biol. Chemistry*, t. **66**, p. 811 (1925).
66. H. K. RŒRDAM : Studies on activity, Thèse, Copenhagen (1925).
67. R. SCHAEFER und F. SCHMIDT : Die Chinhydronelektrode bei klinischen p_H-Messungen, *Biochem. Zeitschr.*, t. **156**, p. 63 (1925).
68. F. SCHMIDT : Die Verwendung der Chinhydronelektrode zur Bestimmung der Wasserstoffionenkoncentrationen in Nährböden, *Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten*, t. **96**, p. 264 (1925).
69. Erling SCHREINER : Die Hydratation des Wasserstoffions, *Z. anorg. und allgem. Chemie*, t. **121**, p. 321 (1922).
70. Erling SCHREINER : Der Dissociationszustand mittelstarker Säuren, *Z. anorg. und allgem. Chemie*, t. **122**, p. 201 (1922).
71. Erling SCHREINER : Zur Hydratation einwertiger Ioneu, *Z. anorg. und allgem. Chemie*, t. **135**, p. 333 (1924).
72. Erling SCHREINER : Thermodynamik der Chinhydronelektrode, *Z. phys. Chemie*, t. **117**, p. 57 (1925).
73. Alexius von SIGMOND : Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der austauschfähigen Ionen, Sättigungszustand und Aziditätsverhältnisse im Boden, *C. R. de la 2e Com. de l'Assoc. Internat de la Science du Sol*, t. **A**, p. 55, Groningue (1926).
74. Ladislaus SMOLIK : Eine neue Elektrode zur H-Ionenbestimmung mit Chinhydrón, *Biochem. Zeitschrift*, t. **172**, p. 171, (1926).
75. S. P. L. SŒRENSEN, Margrethe SŒRENSEN et K. LINDERSTRŒM-LANG : Sur « l'Erreur de sel » inhérente à l'électrode à quinhydrone, *Ann. de Chim.* (9), t. **16**, p. 283 (1921).
76. S. P. L. SŒRENSEN et K. LINDERSTRŒM-LANG : On the determination and value of π_0 in electrometric measurements of hydrogen concentrations, *Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg*, t. **15**, N° 6 (1924).
77. S. TOVBORG-JENSEN : Ueber die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens, *Internat. Mitteilungen für Bodenkunde*, t. **14**, p. 112 (1924).
78. M. TRENEL : Ein Trägbares Gerät zur elektrometischer Bestimmung der Bodenazidität, *Internat. Mitteilungen für Bodenkunde*, t. **14**, Heft 1-2 (1924).
79. Stig VEIBEL : The quinhydrone electrode as a comparison electrode, *Journ. Chem. Soc. London*, t. **123**, p. 2203 (1923).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JANVIER 1927.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Luis A. BONTEMPI, André THOMAS, Ohannes KÉCHICHIAN, Albert HENNE, Marcel BANOS, Nicolas ELAGUINE, Boris KAZANSKY, Xénophon KOTCHECHKOFF, Alexandre NESMEJANOW, Pierre BORISSOF, Michel OUCHAKOFF, BERGE, FUNCKE, William HESTER, ÉTIENNE, Mme DE LESTRANGE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le Dr ENSELME, licencié ès sciences, 50, rue Récamier, à Lyon; présenté par MM. A. MOREL et FLORENCE.

M. MARILLER, 36, rue Saint-Sulpice, à Paris; présenté par MM. LINDET et OLMER.

MM. Paul ROESLER, 11, rue de l'Horticulture, à Mulhouse; Jean WORINGER, 16, rue d'Alsace à Mulhouse: Léon DENIVELLE, 26, rue Jacques-Preiss, à Mulhouse; Pierre BOSC, Société des produits chimiques de la Seine, rue des Martinets, à Rueil (S.-et-O.); Mario MICHELS, Laboratoire chimique, 10, Nadelberg, à Bâle (Suisse);

présentés par MM. BATTEGAY et FOURNEAU.

MM. Léon KIERZEK, docteur ès sciences, adjoint à l'Université de Poznan; John M. Arthur HARRIS jr., instructeur en Chimie à l'Université de Pensylvanie; TCHÉOUFAKI, licencié ès sciences physiques Institut chimique de Lyon; Louis SAPAYRE, licencié ès sciences, Institut chimique de Lyon;

présentés par MM. GRIGNARD et DŒUVRE.

M. Lucien ANDRIEUX, assistant à la Faculté des Sciences de Grenoble, présenté par MM. RECOURA et FLUSIN.

M. Clément DUVAL, docteur ès sciences, 4, rue Gauguet, à Paris; présenté par MM. G. URBAIN et V. AUGER.

M. José DORRONSORO, docteur en pharmacie, 28, place Denfert-Rochereau, à Paris; présenté par MM. DELÉPINE et CHARONNAT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude de la catalyse d'oxydation par l'air des alcools en aldéhydes ou cétones sur l'oxyde de zinc. Combinaisons de quelques-unes de ces aldéhydes avec la monochlorurée, thèse de doctorat de M. R. TT NS OSE .

Généralité de Chimie, par R. Cornubert (*Editeur* : Les Presses universitaires de France).

Volume altérations on and in solution, par L. Treed (*Editeur :* R. H. Lewis et C°, Londres).

Trattato de chimica inorganica, de G. Oddo (*Editeur :* Renio Sandron, Palerme).

Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique.

M. Delépine expose ce qui suit :

La pyridine résiste énergiquement à l'action oxydante de l'acide chromique et de l'acide nitrique, tandis que ses dérivés de substitution carbonée passent à l'état d'acides pyridine-carboniques sous l'influence du permanganate de potassium neutre ou alcalin. De là découle pour le noyau pyridique une notion de stabilité qui est généralement enseignée.

M. Delépine expose qu'en milieu acide, la pyridine et ses homologues (à 70°), ainsi que la quinoléine et l'isoquinoléine, dès la temp. ordinaire, sont très facilement oxydés par le permanganate de potassium, avec production de gaz carbonique, d'ammoniaque et d'acide nitrique. De ces faits, se déduisent sur l'oxydation des matières organiques azotées, des opinions contraires à celles que Tschitschibabine et Vorländer avaient déduites de leurs expériences sur l'oxydation des phényl- et benzylquinoléines, ainsi que d'autres composés azotés. Il n'y a pas de généralisation possible.

SÉANCE DU VENDREDI 11 FÉVRIER 1927.

Présidence de M. G. Urbain, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. le Dr Enselme, Mariller, Paul Riesler, Léon Denivelle, Pierre Bosc, Jean Woringer, Mario Michels, Léon Kierzek, Arthur Harris jr., Tchéoufaki, Louis Sapayre, Lucien Andrieux, Clément Duval, José Dorronsoro.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. A. Boutaric, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, présenté par MM. Ch. Dufraisse et A. Lepape.

Le Laboratoire de pharmacologie de la Faculté de médecine de Paris, présenté par M. Tiffeneau et Mlle Lévy.

M. Emile-Jean Guillot, licencié ès-sciences, 98, avenue de la République, à Aubervilliers, présenté par MM. Lebeau et Courtois.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur les complexes des iodures stannique et stanneux, thèse du doctorat de Tr. Karantassis.

Le Plâtre.

M. JOLIBOIS fait un très intéressant exposé des travaux qu'il a exécutés avec la collaboration de M. Chasseveut et qui lui ont permis de préciser les conditions de la préparation et de la prise du plâtre. Le texte de sa Conférence paraîtra dans le *Bulletin.*

Aptitudes migratrices comparées des radicaux phényle et biphényle.

M. Maurice DELAVILLE expose les résultats qu'il a obtenus dans l'étude de la transposition qui se produit dans l'action de HgO et de NO^3Ag sur l'iodhydrine dérivé du biphéuylphényléthylène.

Il se forme dans ces conditions exclusivement la biphényl-2-phényl-1-éthanone-1 $C^6H^5COCH^2C^6H^4C^6H^5$ et non la biphénylbenzylcétone $C^6H^5C^6H^4CO.CH^2C^6H^5$:

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle CO \; \boxed{H} \; \text{-}CH^2 \; \boxed{I} \xrightarrow{-HI} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^5$$

C'est donc le radical biphényle, dont la forte capacité affinitaire est bien connue, qui émigre de préférence au radical phényle.

Ainsi, comme dans tous les cas connus de la série cyclique, ce sont les radicaux à forte capacité affinitaire qui ont les aptitudes migratrices les plus grandes.

L'étude du biphénylphényléthylène a, d'autre part, permis d'obtenir quelques-uns des dérivés (bromés, nitrosés) et l'oxyde correspondant qui s'isomérise facilement sans transposition en aldéhyde.

Rectifications.

M. MURAOUR signale une erreur qui s'est glissée dans son travail : *Note sur le rôle que peut jouer le rayonnement dans la combustion en vase clos des poudres colloïdales (Bulletin* de janvier 1927, page 21).

Page 25, 32e ligne, il est indiqué que le volume de poudre à décomposer pour 1 cmq de la surface d'émission est de $0^{cmc},245$ (on a imprimé 0,315 par erreur) soit, la densité étant voisine de 1,64, un poids de 0,4018. En réalité avec les dimensions indiquées (poudre de 8,6 mm. de diamètre ext. et 3,7 mm. de diamètre intérieur) la surface pour 0,4018 de poudre est de 2 cmq et non pas de 1 cmq. Il en résulte que les gaz fournissent par cmq à la poudre non pas 32,34 calories mais 16,17 calories gr. Or, avec une turbulence suffisante, ces gaz peuvent céder à 1 cmq de la paroi métallique de la bombe environ 36 calories gr. soit environ 2 fois plus. Bien que ce chiffre de 36 calories ne soit pas déterminé avec une grande précision, car il résulte de différences entre des pressions qui ne sont pas déterminées elles-mêmes avec toute la précision désirable, il paraît certain que les gaz peuvent céder plus de calories à la paroi métallique qu'à la surface de la poudre. Ce résultat semble à première vue très paradoxal. Sans vouloir formuler une hypothèse définitive l'auteur pense que l'on pourrait expliquer le phénomène

de la façon suivante : Dans la couche gazeuse immédiatement en contact avec la couche de poudre non décomposé, la réaction ne serait pas encore complète. Cette couche serait donc à une température inférieure à celle des gaz contenus dans la bombe et céderait, par conséquent, dans les mêmes conditions moins de calories par cmq à la surface de la poudre considérée comme une paroi froide. Dans cette hypothèse la vitesse de combustion de la poudre dépendrait uniquement de la pression et de la température de la couche en contact immédiat avec la couche de poudre non encore décomposée. Le reste de la masse gazeuse n'interviendrait que par sa pression et *non par sa température.*

La surface pour 0,4018 gr. de poudre étant de 2 cmq et non pas de 1 cmq il en résulte que l'apport par rayonnement pourrait atteindre, non pas 8,5, comme il est indiqué page 30, mais 17 0/0 de l'apport total d'énergie. A noter cependant que si la température de la couche en contact direct avec la poudre est très éloignée de 2860°, température admise dans le calcul, l'apport par rayonnement, proportionel à la 4° puissance de la température absolue, se trouverait considérablement abaissé.

M. Laborde a envoyé la note suivante :

MM. Laborde et Blank ont préparé des combinaisons d'hexaméthylène-tétramine avec l'acide orthochlorobenzoïque et avec l'acide orthobromobenzoïque.

Combinaison avec l'acide orthochlorobenzoïque. — On mélange une solution de 7 gr. d'hexaméthylènetétramine, dissous dans 20 cc. d'alcool à 40° et 7gr,825 d'acide orthochlorobenzoïque dissous dans 30 cc. d'alcool à 95°.

Après mélange à froid des deux solutions on a obtenu, après évaporation dans le vide sulfurique, 13 gr. de produit qui a une saveur piquante, une coloration légèrement rosée; F. 80° soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool, dans le chloroforme et dans l'acide acétique.

Par l'acide chlorhydrique ou azotique, ou sulfurique, la solution aqueuse précipite en entraînant tout le chlore. La solution est décomposée à chaud par la potasse et la soude.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 51,90; H 0/0, 6,10; N 0/0, 18; Cl 0/0, 11,82. — Calculé : C 0/0, 52,61; H 0/0, 5,73; N 0/0, 18,88; Cl 0/0, 11,98.

Par le même procédé on a préparé une combinaison avec l'acide ortho-bromobenzoïque.

Propriétés analogues avec celles du précédent. F. 140°. Cristaux en aiguilles prismatiques.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 45,10; H 0/0, 5,10; N 0/0, 16,11 ; Br 0/0, 23,15. — Calculé : C 0/0, 45,74; H 0/0, 4,98 ; N 0/0, 16,42; Br 0/0, 23,45.

Nous publierons ultérieurement les résultats obtenus en faisant réagir les acides glycérophosphorique, cacodylique, cinnamique et succinique, des matières sucrées, glucose, maltose, etc..., et des dérivés sulfonés des phénols sur l'hexaméthylènetétramine.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU LUNDI 31 JANVIER 1927.

Présidence de M. DOUMER.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU.

Président	MM. JOUNIAUX.
Vice-président	PARISELLE.
Secrétaire	LEMOIGNE.

Presentation d'un nouvel uréomètre.

M. LECLÈRE présente un uréomètre qui a l'avantage de pouvoir fonctionner avec 30 cc. de mercure seulement. La réaction a lieu sur le mercure, comme dans les appareils du type Yvon. Comme il n'y a pas d'espace nuisible, la lecture, qui se fait après transport de l'appareil dans une éprouvette d'eau, se fait avec le maximum de précision.

Note sur le pouvoir rotatoire du lévulose, du lactose et du glucose.

M. LECLÈRE expose les recherches qu'il effectue actuellement sur le pouvoir rotatoire de certains sucres, dans le but de simplifier l'analyse de quelques mélanges.

Il montre, tout d'abord, que lors de la défécation l'emploi des sels basiques de plomb est à éviter. Macquaire avait déjà signalé l'abaissement du PR du glucose sous l'influence de ce corps. M. Leclère montre que, en ce qui concerne le lévulose la modification du PR est tout aussi marquée, mais vraisemblablement plus complexe. 100 cc. d'une solution de lévulose donnant une déviation de — 15°,1 (degrés sacch.) ne donnent plus que — 11,9 si la dite solution renferme 6 0/0 de sous-acétate de Pb officinal.

Il ne s'agit pas de la formation d'un corps analogue aux émétiques car la diminution du PR est à peu près indépendante de la teneur en lévulose mais semble étroitement liée à la teneur en plomb de la solution. A elle seule la réaction alcaline n'est pas cause de l'importance de l'altération du PR puisque l'acidification de la solution ne ramène pas la déviation à sa valeur primitive. L'élimination du plomb n'est pas non plus suffisante pour éliminer l'erreur : Une solution de lévulose donne une déviation de — 43°,8; avec la même concentration en sucre mais avec addition de 1/10 s. s acétate de Pb la rotation n'est plus que de — 37°,4 et, après élimination du plomb, on ne retrouve guère que — 42°,6.

Comme conclusion, le sous-acétate de plomb est à rejeter pour la défécation des liquides à analyser.

L'action des alcalis (soude) est importante. Dans des conditions qui seront ultérieurement précisées, on trouve que le PR du glucose subit une diminution de 1/3 environ (nous cherchons à

établir une limite nette à cette diminution), mais par action du formol sur cette solution alcaline, il se forme un aldol et, par rapport à la déviation en milieu alcalin, il y a augmentation de 70 0/0 du PR.

Quand on répète les mêmes essais sur le lactose, on trouve que les alcalis fixes abaissent, dans les mêmes conditions, le PR de 25 0/0 et que le formol ne provoque guère qu'une augmentation de 10 0/0 de cette valeur en milieu alcalin.

Il semble donc possible de faire rapidement l'examen d'un mélange de sucres (tout au moins lactose-glucose, qui nous intéresse le plus) en faisant deux lectures au polarimètre : la première en milieu alcalin, la seconde après addition de formol.

Contribution à l'étude de la cholestérine.

M. Montignie expose le résultat de ses recherches concernant la cholestérine :

1° L'action du soufre et celle de l'iode sur ce composé. Comme MM. Fischer et Treibs, il n'a pu identifier un composé bien défini permettant de rattacher la cholestérine aux acides résiniques ou aux saponines qui possèdent des réactions communes avec celles de la cholestérine;

2° L'action du bisulfate de potasse l'a conduit à l'obtention de l'oxyde de cholestéryle ou β-cholestérylène;

3° Il a constaté un phénomène d'isomérie par action de l'acide phosphorique au sein de l'acide acétique cristallisable.

La communication se termine par une étude sur la cholestérine colloïdale, la charge électrique du granule et quelques phénomènes de tension superficielle.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. Sisley, président.

Détermination du point iso-électrique de la laine et de la fibroïne de soie. — Applications.

MM. L. Meunier et G. Rey ont établi la situation du point iso-électrique de la laine et de la fibroïne de soie en recherchant à quelle valeur du P_H correspondait le minimum de gonflement de ces deux substances. Ils ont utilisé pour cela une méthode de mesure du gonflement déjà employée par Meunier et Chambard pour la détermination du point iso-électrique du collagène déminéralisé.

Les résultats obtenus furent résumés dans des courbes établies en portant en abscisses les valeurs du P_H et en ordonnées l'intensité du gonflement. Ces courbes accusent un minimum net vers $P_H = 3{,}8$

pour la laine et un minimum moins accusé pour $P_H = 4,2$ dans le cas de la fibroïne; la courbe de la fibroïne étant d'ailleurs une courbe beaucoup plus ouverte que celle de la laine.

Les auteurs ont examiné ensuite les conséquences qui peuvent être tirées de leurs déterminations :

1° Au point de vue du caractère amphotérique comparé de la laine et de la fibroïne:

2° Au point de vue de la richesse comparée en groupements NH^2 libre de ces deux substances ;

3° Au point de vue du rétrécissement comparé que subissent les filés et les tissus de laine et de soie lorsqu'ils sont foulés dans des liquides de P_H variables.

M. V. Grignard présente une rectification à la réclamation de priorité qu'il a formulée dans la séance du 19 novembre 1926. Ce n'est pas avec P. Crouzier, mais avec C. Toussaint qu'il a étudié, dès 1916, la bromuration de l'acétone par le chlore et le bromure de sodium.

SÉANCE DU 21 JANVIER 1927.

Présidence de M. Poquillon, *vice-président.*

L'ion complexe cupritétrammonique et sa stabilité. Préparation du cupridiammoniotétrabromure d'ammonium.

M. P. Job indique que si l'on a pu déterminer la formule du complexe cupriammonique, il a été jusqu'ici impossible de mesurer sa stabilité. L'étude des mélanges en proportions variables de solutions cuivriques et de solutions ammoniacales doit permettre de confirmer cette formule $[Cu(NH^3)^4]$ et de déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui donne naissance à ce complexe. Il est nécessaire, pour empêcher la formation d'hydroxyde cuivrique, d'opérer en solution concentrée d'un sel d'ammonium. Si l'on prépare des mélanges en proportions variables d'une solution $n/10$ de $(NO^3)^2Cu$ dans NO^3NH^4 concentré et d'une solution $n/10$ d'ammoniac dans le même solvant, le maximum de coloration bleue est très nettement obtenu par le mélange à 80 0/0 d'ammoniaque. On obtient plus de précision en faisant des mesures spectrophotométriques (spectrophotomètre de Féry). L'étude des solutions équimoléculaires des deux constituants, montre que le complexe a pour formule $Cu(NH^3)^4$. Celle des solutions non équimoléculaires permet de calculer, sans grande précision d'ailleurs, à cause de sa très faible valeur, la constante d'équilibre $k = \frac{C_{Cu} + C^4_{NH^3}}{C_{Cu(NH^3)^4}} = 5 \times 10^{-16}$ environ à 16°. Les résultats restent les mêmes que l'on opère en solution de $NO^3(NH^4)^2$ à 64, 32 ou 16 0/0, et en solution saturée de $SO^4(NH^4)^2$ ou de NH^4Cl.

Les mesures ne sont pas possibles en solution de NH^4Br, dès

que la teneur en cuivre atteint 1/50 d'atome par litre. Il se forme alors un sel vert olive très peu soluble qui correspond à la formule $\left[Cu^{(NH^3)^2}_{Br^4}\right](NH^4)^2$, que l'on peut ainsi préparer directement avec une grande facilité. Il paraît identique au sel préparé par une voie indirecte par Spacu et Creanga (*Bull. Soc. chim.*, t. **38**, p. 1237; 1925).

Sur la présence du soufre organique dans les soies naturelles.

MM. A. Morel et P. Sisley signalent qu'ils ont observé des réactions qui tendent à démontrer la présence de cet élément dans les soies naturelles où, à leur connaissance, elle n'avait pas encore été mentionnée; un procédé, préconisé par certains auteurs, pour la distinction de la laine et de la soie par le réactif au plombite de soude, étant même basé sur l'absence du soufre dans la fibroïne. Or, ils ont remarqué l'un et l'autre, que, si la soie ne se colore pas, comme le fait la laine par ce réactif à froid, elle prend une coloration fort nette brun noirâtre, lorsque l'on opère à l'ébullition du réactif, la coloration étant seulement plus lente à apparaître et moins intense que dans le cas de la laine.

Ils ont dosé le soufre total dans divers échantillons de soie, et ils ont été frappés de la constance de la présence de cet élément. dont la constatation est venue confirmer les résultats d'essais déjà anciens de M. P. Sisley et l'interprétation qu'il a donnée de faits, connus des techniciens, tels que la sulfuration de l'argent, lorsque l'on décreuse des tissus lamés avec un bain de savon fortement chargé en grès, et le dégagement d'hydrogène sulfuré dans la fermentation des bains de savon de grès. Ces observations et constatations leur ont paru permettre d'expliquer l'existence d'un pouvoir réducteur net, quoique faible, sur le réactif picrosodique d'Abderhalden et Komm, que MM. A. Morel et A. Simeon ont signalé à la Société, dans sa séance du 16 juillet 1926, avoir observé chez les diverses soies naturelles examinées par eux avec l'aide du réactif de Derrien.

Leur rapprochement leur a semblé présenter un certain intérêt, tant du point de vue biologique, que du point de vue technologique.

Les dosages de soufre total ont été faits dans une des séries par la méthode de Carius, sur des prises de matière de 0gr,25, avec micropesée du sulfate de baryum, et dans l'autre série par une méthode permettant d'opérer sur des prises d'échantillon de plusieur grammes : dissolution dans l'acide nitrique chauffé au B.-M., évaporation de la solution, en présence de nitrate de soude, reprise par une solution aqueuse de carbonate de soude, évaporation et calcination dans une capsule de platine de la dissolution alcaline obtenue. enfin dosage pondéral du sulfate de baryum par le procédé classique.

L'origine des soies peut être considérée comme certaine, les échantillons des diverses variétés ayant été directement remis par M. Levrat, directeur du Laboratoire d'essais des soies et par

M. Pelosse, chargé du cours de sériciculture à la Faculté des Sciences de Lyon, que MM. A. Morel et P. Sisley remercient de leur obligeance.

Les résultats consignés dans les tableaux ci-dessous montrent que la teneur en soufre des diverses fibroïnes est assez régulière; il n'en est pas de même du grès, qui semble renfermer des proportions variables de cet élément : celui de la soie de Canton, comme pour la facilité d'hydrolyse de sa séricine, étant celui qui en renferme le moins.

Teneur en soufre des soies, déterminée comme il a été dit ci-dessus :

Première série de déterminations. (Minéralisation par calcination avec la poudre nitratée.)

Dosages sur soies écrues, rincées à la benzine et à l'alcool et sur fibroïnes provenant du décreusage au savon pur par les procédés industriels suivis d'un lavage à l'eau et à l'alcool. La teneur dans la séricine des soie usuelles a été déterminée par différence d'après la perte au décreusage.

Fibroïnes	Perte au décreusage	S total 0/0
Soie des Cévennes, grès jaune	25,4	0,30
— d'Italie, grès jaune	23,3	0,34
de Syrie, grès jaune	22,0	0,26
— du Bengale, grès jaune	19,8	0,26
— du Japon, grès blanc	19,7	0,27
de Chine, grès blanc	20,7	0,26
— de Brousse, grès blanc	25,6	0,29
— de Canton, grès blanc	23,4	0,28
Tussah de Chine (anthéréa Pernyi)		0,28
— du Bengale (bômbyx Mylita)		0,26
Yama-Maï		0,31
Soie d'Anaphe		0,33
— d'araignée de Madagascar (nephila madagascarinensis)		0,21
A titre de comparaison, laine de mouton		3,17

Séricines	S total 0/0
Grès de soie des Cévennes	0,18
— d'Italie	0,21
— de Syrie	0,18
— du Bengale	0,47
— du Japon	0,39
— de Chine	0,46
— de Brousse	0,38
— de Canton	0,10

Deuxième série de déterminations. (Procédé Carius.)

Soies filées			S total 0/0
Soie de Chine, blanche	grège		0,19
	fibroïne	par décreusage à l'eau pure	0,15
	séricine	à 120° (procédé Em. Fischer).	0,12
Soie d'Italie, grège			0,19
— des Cévennes, grège,			0,22
Cocons bruts			
Soie jaune du Var			0,17
— blanche de Bagdad			0,16
— blanche du Japon (A. Kasiku)			0,16
— verte du Japon (Saku Uchi)			0,22
Philosomia Cynthia (Indochine)			0,21

Le **Bureau** pour 1927 est ainsi constitué :

Président	MM. A. MOREL.
Vice-Présidents	GAULT et SEYEWETZ.
Secrétaire	DŒUVRE.
Trésorier	ROMAN.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU SAMEDI 18 DÉCEMBRE 1926.

Présidence de M. VOLMAR.

La distillation des huiles minérales dans le vide cathodique, par H. WEISS, E. DOTTA et P. VELLINGER.

Cette communication est seulement une prise de date, pour un travail de longue haleine, continué par deux des signataires.

L'appareillage employé est très simple; il est constitué par les divers organes suivants :

1° Un flacon de 2 litres dans lequel on fait le vide de la trompe à eau.

2° Une trompe à vapeur de mercure déjà décrite par l'un de nous (*Annales de Chimie* 1923, [9], t. XIV, p. 237.

3° Un distributeur.

4° Le ballon à distiller et son réfrigérant.

Ces essais ont porté sur 7 huiles (huiles à broche et huile pour transformateur). Une quantité de 60 cc. d'huile était versée dans le

ballon à distiller. On en distillait 5 fractions successives de 10 cc. chacune, laissant donc un résidu de 10 cc. dans le ballon, d'abord sous le vide de la trompe à eau dans nne première expérience, puis sons le vide cathodique dans une deuxième expérience. On comparait ensuite quelques propriétés physiques des fractions correspondantes de ces 2 séries d'expériences : densité, indice de réfraction, viscosité, couleur.

Trois résultats intéressants semblent pouvoir être retenus dans cette étude préliminaire :

1° L'ordre de grandeur d'abaissement du point d'ébullition de ces huiles; l'une d'elles, dont le point d'ébullition commençante était 320°, sous la pression atmosphérique, passe entièrement dans la distillation sous le vide de la trompe à eau entre 150° et 220°, et dans le vide cathodique entre 71° et 137°.

2° Les fractions traitées sous le vide cathodique sont toujours plus visqueuses et plus denses que les fractions correspondantes obtenues dans celui de la trompe à eau ; c'est une preuve que la distillation dans le vide cathodique supprime ou atténue une décomposition thermique qui se produit encore lors de la distillation sous le vide de la trompe à eau.

3° Dans certaines huiles, le distillat passe complètement incolore laissant toute la matière colorante dans le résidu.

L'étude systématique de la distillation sous très basse pression est continuée au point de vue de l'analyse des huiles pour la distillation fractionnée, et au point de vue d'un raffinage par un procédé purement physique.

Sur le craquage des hydrocarbures acycliques saturés et non saturés. Résumé des travaux sur le cracking effectués en 1926 à l'École nationale supérieure du pétrole et des combustibles liquides, par MM. HUGEL, SZAYNA et GOLDTHORP.

L'octane et l'octène normaux ont été craqués; l'hexadécène en présence de catalyseurs : métaux finement divisés Ni, Fe.

L'appareillage est le même que celui employé précédemment dans les travaux de M. Gault et de ses collaborateurs.

En ne retenant que ceux des résultats qui sont qualitativement établis avec suffisamment de certitude on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'isomérisation de la chaîne carbonée de l'hydrocarbure avec formation de chaînes ramifiées.

2° La rupture de la chaîne carbonée à n'importe quel endroit de la molécule. Il semble qu'aux basses températures la molécule se scinde une seule fois.

3° Par la rupture de la chaîne carbonée il y a formation de radicaux qui est sans doute suivie de réactions de condensation et de cyclisation. Il paraît peu probable que la rupture de la chaîne carbonée engendre uniquement des doubles liaisons.

4° Celles-ci se forment également par perte d'hydrogène.

La présence de catalyseurs comme par exemple des métaux finement divisés se traduit par un dépôt de carbone ; il y a simultané-

ment une modification profonde dans les propriétés du liquide obtenu.

La nature du dépôt de carbone varie avec la température et le catalyseur employé. Le craquage d'hydrocarbures en présence de métaux divisés donne lieu à des réactions topochimiques analogues à celles qu'on observe dans la décomposition de CO au contact de surfaces métalliques (Kohlschütter).

Sur l'hydrogénation sous hautes pressions, par MM. Hugel et Friess.

Le traitement par l'hydrogène sous hautes pressions (environ 250 kgs) et à températures élevées (environ 400-450°) du charbon, du brai, du goudron, etc., d'après le procédé Bergius conduit à des produits de points d'ébullition plus bas et plus riches en hydrogène qui ne renfermait pas le produit initial. Le procédé Bergius donne incontestablement des résultats intéressants. On a fait appel pour les expliquer à différentes réactions :

1° A des réactions de craquage et de différenciation intermoléculaires.

Si l'on traite par exemple un hydrocarbure dans un autoclave sous pression élevée de CO.CH^4 et N^2 à la température voulue, on peut obtenir déjà dans ces conditions à partir d'un produit lourd des fractions légères.

2° A des réactions d'hydrogénation ce même produit dans ces mêmes conditions mais sous pression d'hydrogène, donne des rendements en produits légers bien meilleurs.

Afin d'apporter quelques éclaircissements sur ces réactions nous avons été amenés à rechercher l'action de l'hydrogène sous haute pression sur des hydrocarbures définis et stables jusqu'aux températures très élevées.

Le benzène, le naphtalène et l'anthracène ont été ainsi soumis à l'action simultanée de la chaleur et de l'hydrogène fortement comprimé.

Le benzène, le naphtalène n'ont subi aucune transformation (voir le tableau). L'anthracène est hydrogéné et absorbe 5,5 d'H^2 par mol. d'hydrocarbure. On a obtenu tous les hydro-anthracènes jusqu'à l'hexahydro-anthracène.

Tableau I.

Essai n°	Corps traité	Poids gr.	Pressions			T° max. °C	Durée heures	Hydrogène fixé	
			initiale kg/cm²	max. kg/cm²	finale kg/cm²			par mol-gr. gr.	pour 100 gr. gr.
1	Benzène crist.	190	95	240	95	400°	4h 1/2	0	0
2	Naphtalène...	250	100	250	100	520	4 1/2	0	0
3	Anthracène...	250	110	230	80	510	8	5,5	

Tableau II. — Hydrogénation du brai.

Essai n°	Poids de brai traité gr.	Pressions				T° °C	Durée heures	Hydrogène fixé pour 100 gr. de brai
		initiale kg/cm²	max. kg/cm²	de sat. kg/cm²	finale kg/cm²			
1	1000	80	170	100	45	370°	7 h	0,9
2	500	90	160	110	30	480	6	3,2
4	250	100	200	160	60	460	5	4,1
8	250	100	203	»	46	480	10	5,7

En second lieu nous avons étudié l'hydrogénation du brai tiré du goudron de houille. 55 0/0 du brai peuvent être ainsi transformés en produits liquides bouillant entre 50 et 400° en fixant par kilog de brai 22gr,8 d'H^2.

Le brai perd de l'hydrogène par distillation destructive à pression ordinaire et donne un rendement de 13,8 0/0 des produits liquides passant entre 50 et 350°.

En travaillant sous pression d'hydrogène élevée cette perte d'hydrogène est donc seulement évitée mais il y a en plus une fixation d'hydrogène importante, ce qui se traduit par un rendement de beaucoup plus élevé en produits liquides.

La quantité d'hydrogène fixé varie avec les proportions respectives de brai et d'hydrogène, avec la température et la durée de chauffage.

L'absorption d'hydrogène commence déjà à 260° et se poursuit lorsque la température augmente et se fait principalement à 480°.

Sur les complexes mercuriques des oléfines,
par MM. Hugel et Hibou.

Il a été démontré qu'en milieu d'acide acétique glacial on peut additionner une mol. d'acétate de mercure à une oléfine, ce qui mène avec $C^{16}H^{32}$ et C^2H^4 aux composés bien cristallisés :

$$C^2H^4.\ Hg(C^2H^3O^2)^2 \text{ et } C^{16}H^{32},\ Hg(C^2H^3O^2)^2$$

On peut les isoler soit par évaporation de l'acide acétique cristallisable (cas de C^2H^4), soit par précipitation avec de l'eau (cas de $C^{16}H^{32}$). L'hexadécène peut aussi additionner directement, p. ex., le stéarate de Hg.

On peut éliminer les restes acides avec de la soude ce qui mène aux bases :

$$C^nH^{2n},\ Hg(OH)^2$$

Dans le cas de l'éthylène, la base est soluble dans l'eau et rougit la phtaléine du phénol (voir aussi Manchot, A., 1920). La base cor-

respondante à l'hexadécène y est cependant tout à fait insoluble.

Traitées par une solution aqueuse de NaCl ces bases mettent de la soude en liberté pour donner $C^nH^{2n},Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OH}$ (comparer Biilman, *Z.*, 1922, t. II, p. 1204), on a alors pu étudier, pour déterminer la constitution de ces nouveaux corps, l'action de l'iode, ce qui a demandé une étude préalable de l'action de l'iode sur les sels mercuriques d'acides organiques.

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OOC-R}{\diagdown OOC-R} + I \rightarrow Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup I}{\diagdown OCO-R} + 1/2\,R\text{-}OOCR + 1/2\,CO^2$$

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OOC-R}{\diagdown OOC-R} + I^2 \rightarrow Hg\text{-}I^2 + R\text{-}OOCR + CO^2$$

réaction quantitative et générale qui a été appliquée aux sels de Hg des acides acétique, décylique, propionique, undécylique, palmitique et stéarique (voir Simonini, 1892, *Monatshefte für chemie :* action de l'iode sur les sels d'argent correspondants).

Si l'on fixe maintenant un sel mercurique sur une oléfine on a les réactions suivantes :

$$C^nH^{2n},Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OOC-R}{\diagdown OOC-R} + I^2 \rightarrow C^nH^{2n}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup I}{\diagdown OOC-R} + Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup I}{\diagdown OOC-R}$$

$$C^nH^{2n},Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OOC-R}{\diagdown OOC-R} + 3I \rightarrow C^nH^{2n}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup I}{\diagdown OOC-R} + HgI^2 + 1/2\,ROOC-R + 1/2\,CO^2$$

Cette réaction de l'iode sur les complexes mercuriques des oléfines sera étudiée en y apportant des modifications telles qu'il sera possible d'en tirer des conclusions sur leur constitution.

Détermination du poids atomique du chlore dans des urines.

par MM. L. Ambard et A. Chrétien.

Étant donnée la façon très particulière dont le rein élimine la plupart des substances (la quantité d'une substance éliminée par unité de temps dans les urines varie sensiblement comme le carré de la concentration de cette substance dans le sang) on pouvait s'attendre à trouver comme poids atomique du chlore des urines, un nombre plus petit que d'ordinaire, puisque le rapport $\frac{\text{isotope 35}}{\text{isotope 37}}$ est égal à 4.

L'expérience a été tentée à différentes reprises par les auteurs en injectant brusquement à un chien de grandes quantités de chlorure de sodium, et en n'utilisant que les têtes de sécrétions, d'où l'on extrayait du chlorure de potassium pur.

Les résultats ont été négatifs.

Voici quelques nombres obtenus par une méthode de comparaison.

ClK	ClK extrait d'urines non sélectionnées	ClK extrait d'urines sélectionnées
35,46	35,49	35,46
35.46	35,49	35,47

Il ne semble donc pas que la question des isotopes du chlore puisse être résolue par voie biologique.

Le système quaternaire : Eau-nitrate de sodium-chlorure de sodium-sulfate de sodium, entre 0° et 100°, par M. A. Chrétien.

M. A. Chrétien a étudié d'une manière complète les phénomènes d'équilibres stables entre l'eau, le nitrate, le chlorure et le sulfate de sodium dans l'intervalle de température 0°-100°.

Ces phénomènes sont assez compliqués.

Il peut exister cinq phases solides différentes en présence des solutions saturées : nitrate, chlorure, sulfate anhydre de sodium, sel de Glauber, darapskite (NO^3Na, SO^4Na^2, H^2O); il y a neuf séries de solutions saturées de trois phases solides, le tableau suivant indique la nature de ces phases solides et les températures limites :

Nitrate,	Chlorure,	Sulfate anhydre	100° à 68°5
Nitrate,	Darapskite,	Sulfate anhydre	74 à 68,5
Nitrate,	Darapskite,	Chlorure	68,5 à 7,2
Chlorure,	Darapskite,	Sulfate anhydre	68,5 à 16
Darapskite,	Sulfate anhydre,	Sulfate décahydraté ...	24,3 à 16
Chlorure,	Sulfate anhydre.	Sulfate décahydraté ...	18 à 16
Chlorure,	Darapskite,	Sulfate décahydraté ...	16 à 7,2
Nitrate,	Darapskite,	Sulfate décahydraté ...	13 à 7,2
Nitrate,	Chlorure,	Sulfate décahydraté ...	7,2 à 0

On voit qu'il n'existe de solutions saturées des trois sels simples qu'au-dessus de 68°,5 (le sulfate étant sous forme anhydre) et au-dessous de 7°,2 (le sulfate étant sous forme de décahydrate).

Le point de transition du sulfate de sodium s'abaisse à 16°, en présence de nitrate et de chlorure de sodium. A cette température, la solution peut être en équilibre avec quatre phases solides : chlorure, sulfate anhydre, sulfate décahydraté, darapskite.

Il peut exister deux autres solutions saturées de quatre phases solides à 68°,5 : chlorure, nitrate, sulfate anhydre, darapskite (68°,5 est la température supérieure limite d'existence de la darapskite en présence de solutions saturées de chlorure de sodium), à 7°,2 : chlorure, nitrate, sulfate décahydraté, darapskite (7°,2 est la temrature inférieure limite d'existence de la darapskite).

Les surfaces isothermes correspondent à neuf types différents ; le passage d'un type à l'autre s'effectue aux températures de : 74°, 68°,5, 32°,4, 24°,3, 18°, 16°, 13°, 7°,2.

Les mesures effectuées dans ce système sont assez nombreuses

pour que l'on puisse déterminer, par interpolation, la surface de cristallisation pour une température quelconque.

Le système : eau-perchlorate de potassium-nitrate de sodium et le système : eau-perchlorate de potassium-nitrate de sodium-chlorure de sodium, par MM. E. Cornec et A. Neumeister.

I. — Les mélanges préparés à l'aide d'eau, de perchlorate de potassium et de nitrate de sodium, ne présentent jamais de phases solides autres que ces deux sels; il est possible de représenter les équilibres comme dans le cas de l'eau et de deux sels ayant un ion commun. L'étude a été faite à 0°, 25°, 50°, 75° et 100°. Par refroidissement d'une solution saturée des deux sels il y a cristallisation simultanée des deux sels; une addition d'eau permet d'obtenir du perchlorate de potassium pur. On a étudié la purification du nitrate souillé de perchlorate.

II. — En présence d'eau, le nitrate de sodium, le chlorure de sodium et le perchlorate de potassium ne donnent pas naissance à d'autres sels; par suite, l'étude a été conduite (100°, 75°, 50°, 25°), comme dans le cas de trois sels ayant un ion commun.

Par refroidissement, les solutions saturées des trois sels se désaturent de chlorure de sodium et abandonnent un mélange de nitrate de sodium et de perchlorate de potassium. L'étude a été faite en vue du traitement des minerais de nitrate renfermant du perchlorate. (On n'a pas constaté, dans ces minerais, l'existence de chlorates.)

Variation de la fluorescence en fonction du P_H, par M. Y. Volmar.

L'auteur a étudié l'influence de la réaction du milieu sur la fluorescence de quelques substances et recherché s'il existait, pour chacune d'elles, un P_H correspondant à une variation brusque du phénomène, analogue au virage des indicateurs colorés employés en volumétrie.

Il a utilisé comme source de lumière excitatrice une lampe Westinghouse en quartz, munie d'un écran de Wood suffisamment épais pour ne laisser passer que les radiations voisines de $\lambda = 350\ \mu\mu$. Des volumes égaux de solutions de P_H connu et croissant, compris entre $P_H = 1$ et $P_H = 13$ ont été additionnés de la même quantité (1 goutte) de la substance fluorescente en solution alcoolique à 1/1000 et largement irradiés par la lumière de Wood; la fluorescence produite a été observée soit directement, soit au moyen d'un spectroscope.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° *Groupe de la fluorescéine.* — La *fluorescéine* est bifluorescente : pour les P_H alcalins et supérieurs à 4.3, elle présente une fluorescence verte intense; pour les P_H acides, inférieurs à 3.8, elle n'émet qu'une faible luminescence bleuâtre. Le passage du vert au bleuâtre se fait progressivement pour les P_H compris entre 4.3 et 3.8,

constituant ainsi une zone sensible dans laquelle l'intensité de la fluorescence varie avec le P_H.

L'*éosine* au contraire est monofluorescente : pour les P_H alcalins et supérieurs à 4.4 elle présente une belle fluorescence jaune verdâtre, tirant sur l'orangé, qui diminue peu à peu avec le P_H, pour les P_H compris entre 4.4 et 3.9, et disparaît complètement pour $P_H = 3.9$.

L'*érythrosine* se comporte comme l'éosine, mais sa fluorescence, très faible, est difficile à observer.

2° *Alcaloïdes, glucosides, etc.* — La *quinine*, ainsi que l'ont déjà signalé Mellet et Bischof (*C. R.*, CLXXXII, p. 1616; 1926), n'est fluorescente qu'en milieu acide, pour les P_H supérieurs à 4; mais pour les P_H voisins de la neutralité, compris entre 4 et 9, elle émet une faible luminescence violacée qui disparaît brusquement pour $P_H = 9$; au contraire le passage de la fluorescence bleue intense à la luminescence violacée n'est pas instantané et se fait progressivement quand le P_H passe de 3.8 à 4°.

L'*esculine* présente pour presque toute l'échelle des P_H la même fluorescence bleu intense; ce n'est que pour les fortes acidités que l'on observe un virage net du bleu intense à l'indigo faible, correspondant à un P_H voisin de 1.5.

L'*ombelliférone* émet en milieu alcalin une fluorescence bleue intense qui pour P_H 6.6 passe assez brusquement à l'indigo faible: c'est avec le virage de la quinine le changement le plus net que nous avons observé.

Dans tous les cas, nous avons constaté, pour un P_H déterminé, un virage plus ou moins net, caractérisé par le passage d'une luminescence plus ou moins intense à l'extinction, ou par la variation de teinte de la lumière émise, c'est-à-dire par l'apparition ou la disparition de certaines raies dans le spectre de fluorescence. Ce phénomène, quoique n'étant pas instantané est d'une sensibilité au moins égale au virage des indicateurs colorés : il suffit pour le produire d'une façon brutale, de l'addition d'une goutte de solution $n/100$ acide ou alcaline, suivant le cas.

Préparation des silicates à partir des chlorures.

MM. L. Hackspill et J. Salomon ont fait l'étude systématique de la réaction bien connue :

$$SiO^2 + 2NaCl + H^2O \rightleftarrows SiO^3Na^2 + 2HCl - 100 \text{ cal.}$$

Ils ont montré que par l'action du vide, ou d'un courant rapide de vapeur d'eau, qui favorisent l'élimination rapide de l'acide chlorhydrique formé, on peut arriver à une transformation presque complète de la silice en silicate sans dépasser 1100°.

Il est facile de passer du silicate au carbonate par simple action de l'acide carbonique, même très dilué. SiO^2 étant ainsi régénéré sous forme de précipité, peut reservir très activement pour une nouvelle réaction.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 27. — De la constitution des cristaux mixtes (1); par Gulbrand LUNDE.

(24.1.1927.)

L'application des rayons X à l'étude des cristaux mixtes nous a permis de tirer quelques conclusions quant à la constitution et à la structure intérieure de ces cristaux. Nous voulons, en cet exposé, traiter quelques propriétés physico-chimiques des cristaux mixtes, en tenant compte plus spécialement de l'expérience acquise par T. Barth et G. Lunde (2) au cours de leurs recherches très étendues.

Lorsqu'on considère des mélanges isomorphes il faut faire les distinctions suivantes :

I. Les composants ayant la *même* structure, nous avons soit un système parfait de cristaux mixtes, soit une miscibilité plus ou moins limitée.

II. Les deux composants ayant une structure *différente* peuvent tout de même avoir une miscibilité considérable. Dans ce cas on dit qu'il y a « isodimorphie ». On désigne donc par « isodimorphie » la faculté de deux substances de cristalliser en deux modifications isomorphes deux à deux. Fréquemment l'une de ces modifications n'est pas connue à l'état libre mais ne se trouve que dans ces mélanges isomorphes.

Ainsi nous avons montré dans le travail cité que $AgI — AgBr$ et TlI — TlBr forment des systèmes parfaits de cristaux mixtes malgré leurs structures différentes à la température ordinaire. On a également constaté une miscibilité parfaite pour CuI et AgI; mais comme le type de la *zincite* [ZnO] de AgI est si proche parent du type de la *blende* [ZnS] de CuI il ne faut peut-être pas, dans ce cas, parler d'une différence de structure.

Nous dirons en résumé que deux combinaisons peuvent former des cristaux mixtes si elles *peuvent* cristalliser dans le *même* réseau cristallin ou dans des réseaux *remplaçables* l'un par l'autre et si, cristallisant dans le même type de réseau, les dimensions des mailles sont semblables.

Pour nous rendre compte quelles peuvent être les différences des dimensions des mailles qui n'empêchent pas une miscibilité parfaite, nous pouvons exprimer ces différences Δ en pour cent. La limite de la miscibilité parfaite est pour les halogénures alcalins environ à $\Delta = 5$ 0/0.

(1) Extrait d'une Conférence tenue devant la Société chimique de Fribourg en Brisgau le 6 décembre 1926.

(2) *Norsk geol. Tidsskrift*, 1925, t. 8, p. 293; *Zeit. physik. Ch.*, 1926, t. 122, p. 293; *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2784.

Pour $TlI - TlBr$, qui forment un système parfait de cristaux mixtes, du type du *chlorure de cœsium* [$CsCl$], nous trouvons $\Delta = 5{,}11$ 0/0; pour $CuI - AgI$ du type de la blende $\Delta = 7{,}08$ 0/0. Pour des cristaux mixtes de $AgI - AgBr$, du type du *sel gemme* [$NaCl$], en utilisant une valeur interpolée pour AgI, Δ est d'environ 5,8 0/0. Nous constatons que les différences des dimensions des mailles des deux composants peuvent être bien plus grandes pour les halogénures des métaux lourds que pour ceux des métaux alcalins, sans empêcher la formation de systèmes parfaits de cristaux mixtes.

Le postulat admis jusqu'à présent. exigeant que les distances entre les centres des atomes ne diffèrent pas de plus de 5 0/0 pour que la formation de cristaux mixtes soit possible, n'est donc pas valable dans tous les cas.

D'autre part, on connaît certains cas, aluminium-argent, aluminium-or. par exemple, où malgré des dimensions de mailles très voisines il n'y a pas miscibilité, ce qui pourrait être dû aux différents groupements des électrons extérieurs (2).

Il semble cependant que d'autres circonstances peuvent aussi empêcher la formation de cristaux mixtes. Ainsi T. Barth et G. Lunde ont montré, dans le travail cité, que $AgBr$ peut remplacer AgI jusqu'à un certain point dans le type de la blende. On pourrait supposer qu'il puisse y avoir isodimorphie avec $CuBr$ cristallisant également dans le type de la blende. Les dimensions des ions ne peuvent guère différer au point d'empêcher la formation de cristaux mixtes, car dans le cas de $CuI - AgI$ nous constatons même une miscibilité *parfaite*. Mais les faits ne concordent pas avec cette supposition. Nos recherches aux rayons X d'une part, ainsi qu'un récent travail de E. Reichel (3) confirmant nos constatations, ont montré que $CuBr$ et $AgBr$ n'avaient qu'une miscibilité très faible. Nous retrouvons des faits analogues pour $CuCl$ et $AgCl$. On peut peut-être expliquer cette absence d'isomorphie entre $CuBr$ et $AgBr$ par l'impossibilité où se trouvent ces deux combinaisons de cristalliser dans le réseau l'une de l'autre. $AgBr$ a une structure plus compacte en cristallisant dans le type sel gemme que dans le type blende et ne peut cristalliser dans le réseau du type blende d'une autre substance que si la distance entre les centres des atomes est plus grande, ce qui n'est pas le cas pour $CuBr$. D'autre part $CuBr$ ne peut pas cristalliser dans le réseau de $AgBr$, car le passage du type blende au type sel gemme doit toujours être accompagné d'une *diminution* de volume; or, le volume absolu de la maille élémentaire de $AgBr$ est plus grand que celui de $CuBr$.

D'accord avec ces constatations nous voyons que la cristallisation de AgI dans le type sel gemme du $AgBr$ est accompagnée d'une *diminution* de volume, ce qui explique la grande miscibilité de $AgBr$ et de AgI.

Nous pouvons résumer cet état de choses de la manière suivante: *Deux combinaisons ayant des réseaux de types différents, formés*

(2) J. A. M. VAN LIEMPT. *R. tr. ch. P.-B.*, 1926, t. **45**, p. 203.
(3) *Mon. f. Ch.*, 1925, t. **46**, p. 355.

par des assemblages plus ou moins compacts, ne peuvent avoir une isodimorphie prononcée que si la combinaison formée par les plus petits ions (atomes) cristallise dans le type ayant l'assemblage le plus compact.

On admettait précédemment que le volume moléculaire d'un cristal mixte pouvait être obtenu en additionnant les volumes moléculaires des composants, ou en d'autres termes : on admettait que le *volume* de la maille élémentaire était proportionnel aux 0/0, en molécules-grammes, des composants. Cette loi expérimentale avait été trouvée par Retgers (4) à l'aide de mesures de densité très précises.

Plus tard L. Vegard (5) a déduit de ses mesures des arêtes des mailles de plusieurs cristaux mixtes cubiques que l'*arête* de la maille cubique était proportionnelle aux 0/0, en molécules-grammes, des composants. Par conséquent, il a établi la relation suivante :

$$r = ax + b \,.\, (1 - x) \tag{1}$$

où a et b sont les arêtes des mailles des composants d'un cristal mixte cubique; r est l'arête de la maille de ce cristal mixte contenant x 0/0 de mol.-gr. du corps a et $(1 - x)$ 0/0 de mol.-gr. du corps b.

D'autre part, en appliquant la théorie générale des réseaux cristallins, Grimm et Herzfeld (6) ont montré que l'arête de la maille d'un cristal mixte pouvait être calculée au moyen de l'équation suivante :

$$r^{n-1} = a^{n-1}x + b^{n-1}(1 - x) \tag{2}$$

n étant l'exposant de répulsion (Abstossungskoeffizieut) défini par la valeur minimale de l'énergie potentielle. Mais cette loi n'a pas été vérifiée par l'expérience (7), du moins pour les halogénures alcalins. Quant aux lois de Retgers et de Vegard, l'exactitude des mesures ne nous permet pas de nous décider actuellement soit pour l'une soit pour l'autre.

Cependant on connaît certaines exceptions que nous voulons examiner d'un peu plus près. Il a été montré que pour les cristaux mixtes $NH^4Br - NH^4I$ et $KBr - KI$ une addition de iodure provoque en premier lieu une *diminution* de l'arête de la maille cubique des bromures; puis, si l'on continue à ajouter de l'iodure l'arête croît de nouveau. Un autre cas, très intéressant, est celui de $KCl - CsCl$; un cristal de $CsCl$ saturé de KCl a une plus grande arête que le $CsCl$ pur. Dans le système $TlI - TlBr$ les choses se présentent de la manière suivante : une première addition de $TlBr$

(4) *Zeit. physik. Ch.*, 1889, t. 3, p. 497.
(5) *Zeit. f. Physik.*, 1921, t. 5, p. 175.
(6) *Zeit. f. Physik.*, 1923, t. 16, p. 79.
(7) R. J. Havighurst, E. Mack, jr. et F. C. Blake, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 29.

fait *croître* l'arête de la maille *cubique* du *TlI*; à une teneur de 10 0/0 de *TlBr* en poids le cristal mixte a la même arête que le *TlI* pur et à partir de ce point elle diminue constamment jusqu'au *TlBr* pur (8). De même l'addition de *TlCl* produit un agrandissement de la maille de *TlI*.

Ces effets sont dus à l'action réciproque des enveloppes électroniques des ions. Nous admettons que les influences auxquelles les atomes sont soumis dans les cristaux mixtes ne sont pas identiques à celles qu'ils subissent dans les composants purs. Dans ce cas, nous ne pouvons pas nous attendre à ce que les rayons atomiques des constituants puissent simplement être aditionnés, comme ce serait le cas d'après K. F. Herzfeld (9) pour des cristaux constitués par des boules fixes en assemblage compact.

Pour les cristaux mixtes des halogénures alcalins les effets, dûs à l'action réciproque des enveloppes électroniques des ions, échappent à l'observation expérimentale immédiate. Par contre, ils sont très bien visibles pour l'ion thallium qui a des propriétés déformantes très prononcées. Ces mêmes effets existent aussi pour l'ion argent, dans le système *AgBr — AgI*; mais il est plus difficile de les faire ressortir clairement à cause de l'isotrimorphie existant entre ces deux combinaisons. D'après K. Fajans la coloration d'un sel est influencée par la déformation des ions; dans le système *TlI — TlBr* nous constatons en effet que l'addition d'une petite quantité de *TlBr* provoque un *approfondissement* de la couleur de *TlI*, accompagné, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, d'une augmentation de l'arête de la maille.

Dans cet ordre d'idées mentionnons aussi les travaux de Geiss et van Liempt (10) dans lesquels ils attirent l'attention sur les analogies existant entre les propriétés d'un atome travaillé à froid et les propriétés du même atome comme constituant d'un cristal mixte. La même loi régit par exemple les variations de la conductibilité électrique lors du travail à froid et lors de la formation de cristaux mixtes, d'où l'on peut déduire que dans les deux cas les déformations électroniques sont semblables. Tout dernièrement J. A. M. van Liempt (11) a cherché à établir le rapport existant entre la limite de résistance des cristaux mixtes et les variations atomiques se produisant lors de leur formation. Il a pu montrer que ces limites de résistance des cristaux mixtes molybdène-tungstène étaient fortement influencées par les agents utilisés. Cette constatation infirme l'un des principaux soutiens de la théorie de Tammann attribuant aux constituants des cristaux mixtes une répartition « normale » c'est-à-dire régulière à l'intérieur de ceux-ci. De même le fait que lors des recherches aux rayons X il n'a jamais été possible de trouver dans le radiogramme les raies supplémentaires, qu'on serait en droit d'attendre si l'on se trouvait vraiment en présence d'une répartition régulière des atomes, pourrait être

(8) T. Barth et G. Lunde, *loc. cit.*
(9) Geiger et Scheel, *Handb. d. Physik.*, 1926, t. 22, p. 491.
(10) *Zeit. anorg. Ch.*, 1924, t. **133**, p. 107 ; 1925, t. 143, p. 259.
(11) *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1926, t. **45**, p. 508.

aussi un indice que cette théorie ne correspond pas à la réalité. Pour plus de détails voir: T. Barth et G. Lunde (12).

Il nous faut donc admettre que dans les cristaux mixtes le mélange des deux constituants est absolument intime, mais que l'un des composants remplace l'autre d'une façon arbitraire et irrégulière, comme L. Vegard (13) et H. Schjelderup l'ont montré les premiers à l'aide de la méthode d'analyse des poudres cristallines.

(Institut minéralogique de l'Université, Oslo.)

N° 28. — Remarque sur des anomalies de la loi cryoscopique de Raoult; par A. JOUNIAUX.

(22.1.1927.)

Au cours de nos recherches sur les variations thermiques de la condensation atomique de l'étain, du cuivre et du plomb, dans celles plus récentes sur les variations du poids moléculaire des éléments chimiques aux basses températures, nous avons observé que la cryoscopie de certains corps simples dans quelques solvants métalliqnes, donnait des résultats anormaux incompatibles avec ceux fournis par les autres méthodes de détermination des grandeurs moléculaires, incompatibles même avec d'autres résultats cryoscopiques obtenus cependant dans des conditions similaires. Malgré le soin que nous avons apporté à rester cantonné dans le champ d'application de la loi de Raoult, ces résultats anormaux sont très nettement en dehors des limites d'erreurs de la méthode expérimentale.

Pour obtenir des valeurs du poids moléculaire en harmonie avec l'ensemble des autres déterminations effectuées, il faut multiplier les nombres anormaux par un coefficient déterminé : les résultats que nous allons indiquer montrent que ce facteur est précisément égal au coefficient d'équivalence dont la notion a été introduite dans la Science par M. L. Guillet (1).

On sait que si l'on remplace l'un des constituants d'un alliage par un élément étranger, il peut se faire que la structure micrographique de cet alliage ne change pas tant que la proportion du corps additionné ne dépasse pas une certaine valeur limite. Si par exemple, dans un laiton industriel (Cu = 60; Zn = 40), on ajoute des quantités d'étain variables mais inférieures à 0,7 0/0, cet élément se dissout dans les constituants α et β du laiton et joue au point de vue de la structure micrographiqne, le même rôle qu'une certaine quantité de zinc dite équivalente : on observe alors non seulement que l'aspect micrographique reste le même, mais que les propriétés mécaniques ne sont que faiblement modifiées : si la charge de rupture et la limite élastique augmentent légèrement, les allongements, la résistance au choc et la dureté conservent une valeur constante. Les expériences de M. L. Guillet démontrent

(12) *Zeit. physik. Ch.*, 1926, t. **122**, p. 293, spécialement pages 295-296.
(13) *Zeit. physik. Ch.*, 1917, t. **18**, p. 93.
(1) *Revue de Métallurgie*, 1905, t. **2**, p. 97 et 1906, t. **3**, p. 243.

que, au point de vue de la structure et des propriétés mécaniques, il y a équivalence entre 1 0/0 d'étain et 2 0/0 de zinc et on dit que le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au zinc est 2.

A la teneur de 0,7, 0/0 les constituants α et β sont des solutions saturées en étain. Enfin, pour des teneurs supérieures à 0,7 0/0 en étain, il apparaît un constituant spécial qui rappelle le δ des bronzes. Les constantes mécaniques sont alors notablement modifiées : il y a diminution très prouoncée de la résistance, diminution plus rapide encore des allongements et augmentation très nette de la fragilité qui atteint rapidement des valeur extrêmes.

M. L. Guillet a montré dans son étude que cette propriété n'était pas particulière à l'étain, il a déterminé le coefficient d'équivalence d'un certain nombre d'éléments : Aluminium, Manganèse, Plomb, Silicium, Magnésium, etc..., et il a annoncé que ces phénomènes relatifs aux laitons spéciaux, doivent être étendus aux bronzes spéciaux, aux bronzes d'aluminium complexes et à d'autres alliages de cuivre.

Cette définition du coefficient d'équivalence étant rappelée, voici les résultats constatés.

Nous avons observé (2), que le poids moléculaire de l'étain dans le *zinc* utilisé comme dissolvant était égal à 111. Si nous multiplions ce nombre par le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au zinc, soit par 2, on trouve 222 pour valeur du poids moléculaire de l'étain à 419°,4, alors que l'interpolation de la courbe représentative de la variation avec la température de la grandeur moléculaire de cet élément nous donne 221 : la concordance est aussi parfaite que possible.

Si le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au zinc est 2, le coefficient d'équivalence du zinc par rapport à l'étain est $\frac{1}{2}$: dès lors, le poids moléculaire réel du zinc, déterminé dans l'étain dissolvant, est : $\frac{122,7}{2} = 61,35$. La molécule de zinc est donc monoatomique à 232° centigrades et ce n'est qu'à des températures inférieures qu'elle éprouve un commencement de condensation. Nous avons fait observer dans un précédent mémoire (3) que, aux basses températures, le lieu des variations thermiques du poids moléculaire du zinc présentait ce caractère anormal de tourner sa concavité vers l'axe des x : la singularité signalée est dès maintenant levée.

Le coefficient d'équivalence du *plomb* par rapport au zinc est difficile à préciser à cause de la faible solubilité du plomb dans les constituants du laiton. Il semble bien cependant qu'il est très voisin de 1,4. On en déduit que le coefficient d'équivalence du plomb par rapport à l'étain est $\frac{1,4}{2}$, soit 0,70. En fait, nous avons trouvé (2) que le poids moléculaire de l'étain dans le plomb dissolvant était égal à 374. Si nous multiplions ce résultat par 0,70, on

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1925, t. **37**, p. 67.

trouve 261,8 valeur presque identique à celle (263) donnée à 327°.4 par l'interpolation de la courbe que nous avons tracée.

Inversement, le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au plomb serait $\frac{1}{0,7}$ et le poids moléculaire du plomb, déterminé par cryoscopie dans l'étain devient : $\frac{1}{0,7} \times 313,7 = 448,1$. La courbe des variations thermiques du poids moléculaire du plomb aux basses températures tourne sa convexité vers l'axe des x et ici encore, l'anomalie que nous avons signalée (3) disparaît.

Cette courbe très régulière est tangente à un axe vertical passant sensiblement à l'abscisse 200° centigrades. Dès lors, les résultats anormaux donnés par la cryoscopie du plomb dans le sodium fondu s'expliquent par ce fait que, à 98° centigrades, point de fusion du sodium, nous sommes dans une région où aucune réaction mutuelle n'a lieu entre les atomes métalliques.

Un fait du même genre s'observe, mais avec une netteté plus satisfaisante, lors de la cryoscopie de l'or dans le sodium, le lieu des variations avec la température du poids moléculaire de l'or est ici encore tangent à la verticale d'abscisse 200. A 98° centigrades, aucune réaction n'a lieu entre les atomes d'or et il n'est pas étonnant que le poids moléculaire trouvé (202,1) y soit égal au poids atomique (197,2).

Les courbes ci-contre que nous avons tracées en portant eu abscisses les températures centigrades et en ordonnées les poids moléculaires, montrent combien la correction apportée par le coefficient d'équivalence rétablit une situation qui sans elle serait incohérente.

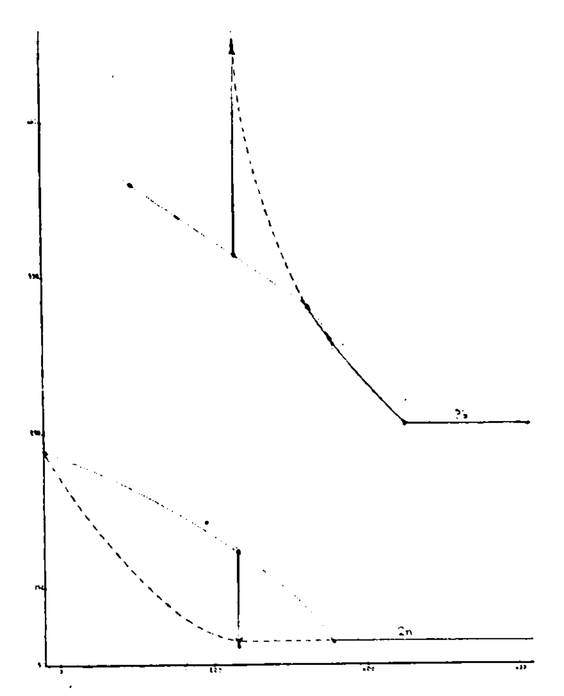
D'après M. Guillet, le coefficient d'équivalence du *cadmium* par rapport au zinc serait très voisin de 0,9. On déduit de ce résultat :

1° Que le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au cadmium est : $\frac{2}{0,9} = 2,2$. Nous avons observé (2) que le poids moléculaire de l'étain, déterminé dans le cadmium dissolvant était égal à 107. Multipliée par 2,2, cette valeur égale 235 : l'interpolation de la courbe des variations thermiques du poids moléculaire de l'étain donne à 321° centigrades : $M = 266$.

2° Que le coefficient d'équivalence du cadmium par rapport à l'étain est $\frac{1}{2,2}$. La cryoscopie du cadmium dans l'étain montre (3) que le poids moléculaire du métal dissous est 313,7 à 232° centigrades. Multipliée par $\frac{1}{2,2}$ cette grandeur devient : $313,7 \times \frac{1}{2,2} = 142$, résultat sensiblement en harmonie avec ce fait que la molécule de cadmium est certainement monoatomique à la température de fusion de l'étain.

3° Que le coefficient d'équivalence du plomb par rapport au cadmium est $\frac{1,4}{0,9} = 1,55$. Multiplié par ce facteur, le poids molécu-

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 150.



laire du plomb déterminé dans le cadmium dissolvant, soit 191,3 (1) devient : 191,3 × 1,55 = 297,5, alors que à 594° absolus, la courbe des variations thermiques du poids moléculaire du plomb, indique : M = 283 ; l'erreur relative n'est que d'environ 5 0/0.

Il semble d'après nos résultats, que le coefficient d'équivalence du *bismuth* par rapport au zinc soit très voisin de 3,2. Il en résulte :

1° Que le coefficient d'équivalence du bismuth par rapport à l'étain est 1,6. Nous avons trouvé (2), que le poids moléculaire réel de l'étain cryoscopé dans le bismuth, était 181,2, résultat qui, multiplié par 1,6, donne 290 ; c'est précisément la valeur donnée par l'interpolation à 271° centigrades de la courbe donnant le poids moléculaire de l'étain en fonction de la température.

2° Que le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au bismuth est $\frac{1}{1,6}$. Or, l'observation montre que le poids moléculaire du bismuth dans le solvant étain est 578,3 (3). Si nous multiplions cette valeur anormale par $\frac{1}{1,6}$, on trouve pour poids moléculaire du bismuth à 232° centigrades : 361, alors que l'interpolation de la courbe que nous avons tracée donne 323.

3° Que le coefficient d'équivalence du plomb par rapport au bismuth est $\frac{3,2}{1,4}$. Nous avons observé que le poids moléculaire du

(1) *Bull Soc. Chim.*, 1925, t. 39, p. 1680.

plomb était 144,8 à 544° absolus (4). Multipliant ce résultat par $\frac{1,6}{0,7}$, on trouve 330, alors que d'après notre courbe : M = 320.

Enfin, nous avons fait remarquer que la cryoscopie de l'étain dans le *thallium* (2) ainsi que celle du thallium dans l'étain dissolvant donnaient également des résultats anormaux. Mais dans ces deux cas, outre que le coefficient d'équivalence du thallium nous est inconnu, la règle que nous avons posée est inapplicable. C'est qu'en effet, le thallium présente un point de transformation allotropique vers 270°, température comprise entre les points de fusion du thallium (301°7) et de l'étain (231°9). Dès lors, si c'est du thallium α que l'on dissout dans l'étain fondu, c'est dans le thallium β que l'on cryoscope l'étain : les recherches de Fuchs (5) sur la fusibilité des alliages de thallium et d'étain ont parfaitement mis ce fait en évidence; il n'y a donc aucune identité à établir entre le solvant thallium α et le corps dissous thallium β.

Lorsque nous avons déterminé par cryoscopie dans l'*aluminium* le poids moléculaire de l'étain à 658° centigrades (2), nous avons admis d'après les anciennes expériences de Greenwood, que la chaleur latente de fusion du dissolvant était de 26 calories. Au cours d'un travail plus récent sur l'extension de la règle de Trouton au phénomène de la fusion des métaux (6), nous avons rassemblé les valeurs actuellement connues des chaleurs latentes de fusion L des éléments chimiques. L'étude critique particulière des résultats de Lascenko, Roos, Richards, etc... nous a fait adopter pour L la valeur de 80 calories. Avec cette nouvelle estimation de la chaleur latente de fusiou de l'aluminium :

$$M = \frac{0,02 \times 931,8 \times 931,8}{0,55 \times 80} = 39,4$$

le poids moléculaire de l'étain serait à 658° centigrades égal au triple du poids atomique, alors que tous les résultats cryoscopiques obtenus entre 630 et 1755° centigrades démontrent la monoatomicité de la molécule d'étain dans ces limites thermiques.

D'après les recherches de M. Guillet (1), le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport au zinc est 2, le coefficient d'équivalence de l'aluminium par rapport au zinc est 6, donc le coefficient d'équivalence de l'étain par rapport à l'aluminium est $\frac{2}{6}$ soit $\frac{1}{3}$. Si on multiplie par $\frac{1}{3}$ la valeur de M qui vient d'être déterminée, on trouve 131 : la molécule d'étain serait donc monoatomique à 658° centigrades, conclusion en harmonie avec l'ensemble des valeurs observées aux températures supérieures au rouge sombre.

Non seulement la correction apportée par le coefficient d'équivalence fait rentrer dans le cadre régulier toutes les anomalies cryoscopiques que nous venons de passer en revue, mais elle nous

(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1919, t. 107, p. 308.
(6) *Bull. Soc Chim.*, 1925, t. 37, p. 513.

permet de justifier les résultats normaux, au moins dans le cas particulier du solvant *magnésium*.

Le coefficient d'équivalence du magnésium par rapport au zinc est 2, donc le coefficient d'équivalence du magnésium par rapport à l'étain est $\frac{2}{2}$ c'est-à-dire égal à l'unité. Nous n'avons donc aucune correction à faire subir de ce chef aux résultats cryoscopiques obtenus dans le magnésium dissolvant. En fait, les nombres trouvés tant pour l'étain (121) que pour le cuivre (55,5) conduisent à penser que la molécule du métal dissous est monoatomique au point de fusion du dissolvant considéré, résultat conforme au principe de la continuité.

Toutes les anomalies cryoscopiques que nous avons signalées au cours de nos recherches, sont donc levées par l'emploi de la règle énoncée en ce mémoire : multipliés par le coefficient d'équivalence du corps dissous par rapport au dissolvant, les poids moléculaires anormaux donnés par certaines déterminations cryoscopiques se représentent par des nombres qui, suivant le principe de continuité, sont en harmonie avec les résultats obtenus par l'utilisation des autres méthodes de détermination des poids moléculaires, ou avec les valeurs données par la méthode cryoscopique elle-même, pratiquée dans d'autres solvants métalliques. Il semble bien que le coefficient d'équivalence joue, lors de la cryoscopie des métaux dans les métaux, un rôle analogue à celui qui est tenu par le coefficient d'ionisation dans la congélation des solutions salines.

(Faculté des Sciences de Lille.)

N° 29. — Note sur l'analyse et la préparation de quelques sulfures de cadmium; par M. Pierre HULOT.

(27.7.1927.)

Analyse du sulfure de cadmium. — Si l'on considère que les poids atomiques du cadmium et du soufre sont respectivement 112 et 32, la composition théorique du sulfure de cadmium sera : Cd : 77,77 ; S : 22,23.

Pour faire l'analyse des différents sulfures de cadmium, préparés par voie humide ou sèche, il a été opéré de la façon suivante : Prise d'essai : 1 gramme ; fusion dans une capsule de platine avec 10 grammes de nitrate de potasse pulvérisé. Chauffage très lent au début afin d'éviter les projections pour arriver peu à peu jusqu'à la fusion tranquille qui sera maintenue 5 minutes. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, sans addition d'acide chlorhydrique, et filtrée. Il reste, sur le filtre, après lavage, un précipité d'oxyde de cadmium. Ce dernier est séché à l'étuve, séparé du filtre et calciné. Il importe de ne pas calciner le filtre en présence de l'oxyde à cause de la formation du métal et des pertes qui s'en suivraient. Du poids de l'oxyde, on déduit Cd.

La liqueur filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique traitée par le chlorure de baryum et on dose le soufre. Ces deux éléments

obtenus, on constate que pour les différents sulfures préparés il a été obtenu les chiffres suivants :

1° Sulfures préparés par voie humide : Cd 0/0, 67,375 ; S, 16,293 ; Cd, 69,122 ; S, 18.422 ; Cd, 67,002 ; S, 17,815 ; Cd, 68,375 ; S, 17,512 ; Cd. 67,200 ; S, 16,925 ;

2° Sulfures préparés par voie sèche : Cd 0/0, 71,10 ; S, 21,23 ; Cd, 73,93 ; S, 19,21.

Nous constatons par ces différents pourcentages que nous n'arrivons pas au total théorique de 100. Ce chiffre est plus rapproché dans les sulfures préparés par voie sèche.

Que conclure de ces analyses? Que le sulfure de cadmium, suivant sa préparation, n'a pas la composition théorique CdS parce qu'il se trouve mélangé à un sulfure de cadmium incomplet, de composition variable suivant les conditions de fabrication. Il a été fait une centaine d'analyses de différents sulfures préparés souvent en petite quantité (5 grammes maximum) pour faciliter le lavage. Les pourcentages indiqués ci-dessus n'ont jamais été dépassés.

Quelques sulfures préparés par des sulfures alcalins, comme le sulfure d'ammonium, recélaient du soufre libre. La présence de ce dernier se remarque aisément lors de la fusion au nitrate de potasse.

Préparation de quelques sulfures de cadmium.

Les sulfures de cadmium destinés à être chauffés dans leur utilisation ultérieure ne doivent contenir ni oxyde libre, ni carbonate. Ceux destinés à la peinture ne doivent pas contenir de soufre par suite de leur mélange possible avec des couleurs à base de plomb. Ces deux restrictions rendent délicate la préparation des sulfures de cadmium lorsqu'on les veut à l'état de pureté.

On s'aperçoit facilement dans la pratique des lacunes que présentent les manuels. Ces derniers indiquent que la fabrication des sulfures de cadmium s'obtient :

1° Par précipitation d'une solution d'azotate de cadmium par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure de sodium monohydraté.

Même en employant du nitrate absolument neutre, obtenu en laissant en contact dans la solution un excès de cadmium métal, la précipitation par l'hydrogène sulfuré donnera un sulfure renfermant du soufre libre.

Si l'on emploie le monosulfure de sodium, on obtiendra, sinon du soufre libre, du moins un sulfure contenant de l'hydrate de cadmium, à cause de la présence d'alcali libre dans le monosulfure. Le sulfure obtenu noircira à la chaleur.

Ces deux procédés sont employés pour obtenir des couleurs claires.

Il y a bien une méthode qui consiste à transformer le nitrate de cadmium en oxalate. Cette méthode, quoique élégante, est compliquée et coûteuse et elle peut être remplacée avantageusement par le procédé suivant :

Préparation d'un sulfure de sodium non alcalin.

On prend environ 500 grammes de carbonate de soude cristallisé. On le mélange avec 50 grammes de fleur de soufre et on ajoute

5 litres d'eau. On chauffe à l'ébullition pendant une ou deux heures. On laisse se refroidir et on filtre. On obtient ainsi un sulfure faible non alcalin, mais carbonaté qui ne peut introduire dans les sulfures ni soufre libre, ni hydrate.

Préparation d'un sulfure clair en partant de l'azotate.

La solution neutre d'azotate est chauffée à 30° et on y ajoute la solution de sulfure carbonatée, également portée à 30°. Le sulfure formé se décante immédiatement. La sulfuration est totale lorsque la liqueur surnageante est jaune, le sulfure se filtre et se lave parfaitement.

Pour obtenir une teinte plus foncée, il suffit d'opérer aux environs de l'ébullition.

Préparation de sulfures clairs en partant du chlorure de cadmium.

Dans les procédés indiqués ci-dessus, les sulfures de cadmium obtenus sont toujours d'une teinte un peu foncée. Pour obtenir des couleurs claires, on part de la solution neutre du chlorure de cadmium.

Cette solution peut s'obtenir en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique. L'attaque est assez longue. Il faut toujours employer un excès de métal et finir en chauffant au bain-marie. Ou arrive de cette façon à obtenir uue solution ne contenant plus d'acide libre, l'excès ayant été chassé par évaporation.

On peut aussi traiter l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau, par une bouillie claire de carbonate de cadmium jusqu'à non dissolution de celui-ci. On flitre et la solution est neutre.

La solution obtenue par l'un ou l'autre procédé est traitée à 80-90° par le carbonate de soude sulfuré, à la même température et en excès. Les couleurs obtenues sont d'un beau jaune pâle.

Préparation de sulfures plus foncés en partant du carbonate de cadmium.

Le carbonate de cadmium en suspension dans l'eau est traité par le même produit que ci-dessus, soit à 30°, soit à 90°. La sulfuration totale est de même obtenue quand la liqueur surnageante est jaune.

Ces sulfures se lavent et se décantent facilement.

Le seul inconvénient de ces procédés est l'usage de grandes quantités de liquide pour la sulfuration. Le soufre se combine en effet en petite quantité au carbonate de soude.

Préparation du sulfure de cadmium avec du carbonate de cadmium et du monosulfure de sodium.

La solution employée contient 28,345 de monosulfure pour 100 litres d'eau.

Le carbonate en suspension dans l'eau est chauffé à 70-75° et on y fait couler la solution de sulfure portée à la même température. On ne doit ajouter qu'une trace de sulfure en excès. Le sulfure, déposé, décanté et lavé, donne un jaune foncé.

Pour un jaune orangé plus foncé, on opère de la même façon, mais à l'ébullition.

Pour le rouge, on opère avec la même solution de sulfure de sodium, mais on la porte à l'ébullition et on y verse le carbonate en suspension, maintenu lui aussi à l'ébullition.

Afin que la couleur de ces sulfures ne varie pas, la température de dessiccation ne doit pas être supérieure à 35°.

Préparation de sulfure de cadmium par voie sèche.

On prend 50 grammes de carbonate de cadmium sec et ne contenant pas de nitrate, ni de carbonate, ni de sels alcalins. On le mélange avec la moitié de son poids de fleur de soufre. Le mélange bien intime est chauffé lentement dans une capsule de quartz jusqu'à combustion complète du soufre. On enlève le sulfure formé, on le broie et on le dépose sur une plaque d'aluminium en couche très mince que l'on chauffe à environ 450°. Le produit refroidi donne un sulfure d'une très belle teinte orangé foncé.

De la pureté du carbonate, dans cette dernière opération, dépend la beauté du produit final. L'oxyde de cadmium ne peut se sulfurer de la même façon ainsi que les sels. Il n'y a que le carbonate qui se prête à cette transformation.

En résumé, nous avons obtenu 10 types de sulfures différents, mais la gamme de ceux-ci est pour ainsi dire infinie. Il suffit de varier les concentrations des liqueurs en présence et les températures auxquelles on opère pour obtenir les teintes intermédiaires. En tout cas, de tous les essais qui ont été faits sur ces sulfures, il a été constaté leur pureté au point de vue soufre libre et des hydrates de cadmium en présence. Le meilleur essai et le plus rapide consiste à porter le sulfure à essayer à 450° ; il devient rouge et ne noircit pas. Par un chauffage prolongé, on observe une baisse de la teinte primitive par refroidissement mais non un noircissement. Une température plus élevée grillerait le sulfure de cadmium et le transformerait eu oxyde.

L'analyse de ces différents sulfures a donné les chiffres cités plus haut. Ils varient d'un sulfure à l'autre mais se maintiennent toujours aux environs de 67-69 0/0 de cadmium.

Il n'y a que les sulfures préparés par voie sèche qui accusent des chiffres supérieurs. La greenockite seule paraît se rapprocher des chiffres théoriques.

Cette étude n'est qu'esquissée et il y a évidemment beaucoup à faire dans cette branche de la chimie des couleurs.

N° 30. — Sur la préparation des bromures de vinyle substitués ; par M. A. KIRRMANN.

(14.1.1927.)

Les homologues du bromure de vinyle ont été obtenus le plus souvent dans la seule intention de servir de termes de passage aux carbures acétyléniques. Ne les cherchant pas pour eux-mêmes, on

ne s'est pas, en général, préoccupé de leur état de pureté. Nombre de ceux qui ont été décrits sont des mélanges d'isomères. Ces corps présentent pourtant un intérêt direct par les réactions auxquelles ils se prêtent. Or toute étude de leurs propriétés suppose la synthèse de ces composés par une méthode susceptible de les fournir avec assez de facilité et dans un état suffisant de pureté.

Dans le présent travail, j'ai préparé un certain nombre de ces bromures en appliquant des méthodes connues ou en étudiant des procédés nouveaux. Je me suis occupé seulement des dérivés monosubstitués du bromure de vinyle, dont les isomères de position ont les structures suivantes :

(I) R-CH=CHBr

(II) $R\text{-}CBr{=}CH^2$

sans pourtant tenir compte des isomères géométriques que présente la forme (I).

Parmi les méthodes employées, la plus connue consiste à partir des carbures éthyléniques, à fixer du brome et à attaquer le produit par la potasse. On obtiendrait ainsi le produit désiré à deux conditions :

1. Il faut disposer facilement du carbure éthylénique de départ, et savoir que sa double liaison est bien placée. Cette condition peut être considérée comme réalisée par la synthèse très générale au bromure d'allyle (Kirrmann, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 988). On obtient ainsi facilement les pentène, hexène et heptène monobromés.

2. Il faut pouvoir séparer les deux isomères qui se forment.

Cette condition se trouve être pratiquement prohibitive. En effet, j'ai pu vérifier que non seulement pour les premiers termes, mais encore dans le cas de l'hexène par exemple, les isomères I et II, fournis par l'enlèvement d'une molécule d'acide bromhydrique au moyen de la potasse, existent tous les deux en quantité importante. Dès lors, nous nous trouvons devant le problème de la séparation. Or dans le cas le plus favorable, celui des bromopropylènes, cette séparation est déjà bien pénible. Avec une bonne colonne Crismer contenant une vingtaine de spires, il faut un très grand nombre de tours de distillation pour arriver à des produits d'une pureté au moins approximative. La séparation complète a été réalisée par M. Chavanne (*C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1698) sur les mélanges azéotropiques que forment ces bromures avec l'alcool. Il a utilisé un appareil extrêmement puissant et nécessitant une très grande quantité de produit. La même séparation a été réussie par M. Lepingle (*Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 741) sur les bromobutènes. Mais cette opération, débordant largement la technique courante des laboratoires, même pour les premiers termes, devient pratiquement irréalisable lorsqu'on s'élève dans la série. Il convient donc de s'adresser à des méthodes donnant directement l'un ou l'autre des deux isomères.

Préparation de l'isomère II.

Pour obtenir les carbures 2-bromo-1-éthyléniques, on dispose d'une synthèse parfaite qui a été indiquée par M. Lespieau (*C. R.*, t. **170**, p. 1584 et *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4), t. **29**, p. 528) et améliorée par M. Bourguel (*C. R.*, 1923, t, **177**, p. 688). On fait agir un dérivé organo-magnésien sur le propylène dibromé-2.3.

$$RMgBr + BrCH^2\text{-}CBr{=}CH^2 \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CBr{=}CH^2 + MgBr^2$$

La méthode est générale, le magnésien pouvant être gras, naphthénique ou aromatique, primaire ou secondaire; elle s'applique aussi bien aux dimagnésiens. Les monomagnésiens de la série grasse déjà étudiés étant ceux d'éthyle, de propyle et d'isopropyle, j'ai complété la série par l'utilisation des bromures de méthyle et de butyle. L'opération sur le bromure de butyle m'a permis d'isoler un mélange azéotropique d'octène et d'alcool butylique. Un mélange analogue d'hexane et d'alcool. éthylique avait déjà été signalé par Young (*Chem. Soc.*, 1902, t. **81**, p. 760).

Préparation de l'isomère I.

L'obtention directe à l'état de pureté de l'isomère I a été beaucoup moins facile. La bibliographie contient l'isoamylène et l'heptène bromés obtenus par Bruylants (*D. ch. G.*, 1875. t. **8**, p. 406) au moyen des réactions suivantes : les aldéhydes $R.CH^2.CHO$, traitées par PCl^3Br^2 donnent les dibromures $R.CH^2.CHBr^2$, lesquels, par la potasse, conduisent aux bromures cherchés $R.CH{=}CHBr$. Ce procédé, bien que réellement général, se trouve être beaucoup moins praticable que ne pensait Bruylants, qui, ne désirant autre chose que de pouvoir passer aux acétyléniques, n'a pas attaché d'importance aux monobromures et s'est peu occupé de leur pureté. M. Lepingle (*loc. cit.*, p. 746, note 2) a essayé sans succès d'appliquer la méthode à l'aldéhyde butylique. Je suis pourtant arrivé, non sans peine, à obtenir des produits purs. Voici comment se présente la réaction : on sait depuis les travaux de M. Bourguel (*Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 1629) que ces mêmes aldéhydes traitées par PCl^5, donnent d'emblée quatre chlorures :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CHCl^2 \quad \text{et} \quad R\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl \quad \text{d'une part}$$

$$\text{et} \quad R\text{-}CH{=}CHCl \quad \text{et} \quad R\text{-}CCl{=}CH^2 \quad \text{d'autre part}$$

Dans le cas qui nous occupe on obtient des résultats parallèles à ceux de M. Bourguel, compliqués toutefois par la dissociation de PCl^3Br^2 qui met du brome libre dans le milieu. J'ai particulièrement étudié le cas de l'œnanthol, et j'ai constaté les réactions parasites suivantes :

I. Substitution de l'aldéhyde en α donnant $C^5H^{11}CHBr.CHO$.

II. Addition de brome sur la double liaison du monobromure donnant un tribromure ($R.CHBr.CHBr^2$ et peut-être $R.CBr^2.CH^2Br$).

En prenant quelques précautions on arrive à un produit pur : on isole d'abord par distillation le mélange des deux dibromures où celui qui nous intéresse est fortement prépondérant ; on élimine ensuite son isomère en le traitant par une petite quantité de poudre de zinc. Le bromure $C^5H^{11}.CH^2.CHBr^2$ ainsi obtenu à l'état de pureté conduit par la potasse au monobromure cherché $C^5H^{11}.CH{=}CHBr$. Ce résultat qualitativement satisfaisant se trouve être quantitativement très irrégulier et toujours mauvais. J'ai fait agir ainsi l'œnanthol et l'aldéhyde butylique.

Devant ces résultats peu encourageants j'ai cherché d'autres méthodes. La première idée qui me vînt fut de généraliser la méthode de M. Lespieau en l'appliquant au propylène dibromé-1.3. Cette synthèse se trouve effectivement réalisable en série aromatique et j'ai pu préparer le 1-bromo-3-phénylpropène-1 dans de bonnes conditions. En série grasse par contre, je n'ai obtenu que très péniblement et à l'état manifestement impur le 1-bromopentène-1 et le 1-bromobutène-1. La méthode est rendue inapplicable par suite de réactions parasites (A. Kirrmann, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1629) et ne présente plus aucun intérêt pour la synthèse. Les résultats ne sont malheureusement pas meilleurs que ceux obtenus récemment par M. Bert (*Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 879) qui a étudié les dérivés chlorés correspondants.

Revenant aux aldéhydes comme matière première, j'ai enfin pu mettre au point une méthode détournée passant par les aldéhydes α-bromées. Celles-ci subissent en effet la réaction de Bruylants d'une façon normale pour donner des tribromures, d'où l'on passe par la poudre de zinc aux monobromures cherchés :

$$R\text{-}CHBr\text{-}CHO + PCl^3Br^2 \rightarrow R\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2 + POCl^3$$

$$R\text{-}CHBr\text{-}CHBr^2 + Zn \rightarrow R\text{-}CH{=}CHBr + ZnBr^2$$

Les rendements sont de 60 0/0 pour la première réaction et de 80 0/0 pour la seconde. Le problème se trouve ramené à l'obtention des aldéhydes bromées. La substitution directe conduit bien aux produits cherchés. On n'obtient pourtant qu'un corps très impur avec de mauvais rendements. Les résultats deviennent beaucoup plus favorables grâce à l'artifice suivant : on commence par faire un acétal qu'on attaque ensuite par du brome naissant sous forme de PCl^3Br^2. Ce réactif agit doublement : en même temps qu'il substitue un atome de brome en α, il décompose la fonction acétal en redonnant une aldéhyde. On recueille ainsi en huit jours de travail avec un rendement final d'au moins 25 0/0 et au bout de quatre réactions faciles et nettes un produit définitif pur, exempt d'isomère de position. J'ai appliqué cette méthode à l'œnanthol et à l'aldéhyde isovalérique.

Tous les bromures de vinyle préparés par les différentes méthodes sont des corps incolores, ne se solidifiant pas dans l'ammoniac liquide et assez stables lorsqu'ils sont purs. Ce n'est qu'au bout de quelques semaines qu'ils jaunissent nettement, et même alors ils n'ont souvent pas perdu leur odeur fraîche et fruitée. Cette odeur

Tableau des produits intermédiaires isolés.

	Point d'ébullition	Densité	Indice	Réfraction moléculaire	
				Trouvée	Calculée
$CH_2BrCBr{=}CH_2$	»	1,9794 2,019	1,5352 à 21° » à 0	31,47	31,27
n-$C_3H_7CHBr_2$	53° s. 13 mm. 158 s. 760	1,733	1,4991 à 21	36,60	36,27
n-$C_6H_{13}CHBr_2$	98–99 s. 11	1,500	1,4959 à 15	50,23	50,07
iso-$C_3H_7CHBrCHBr_2$	106–108 s. 16	2,032	1,5522 à 21	48,61	48,58
n-$C_5H_{11}CHBrCHBr_2$	144–145 s. 19	1,792	1,5293 à 21	58,01	57,82
$C_5H_8Br_4$	150–152 s. 17	2,305	1,5940 à 17	57,11	56,35
iso-$C_4H_9CH(OCH_3)_2$ (1)	128–129	0,847	1,3992 à 15	37,71	37,81
n-$C_6H_{13}CH(OCH_3)_2$	75 s. 17 182° corr. s. 760	0,849	1,4130 à 20	46,98	47,05
iso-$C_3H_7CHBrCHO$	43–44° s. 16	1,353	1,4610 à 21	33,45	33,18
n-$C_5H_{11}CHBrCHO$	80 s. 11	1,256	1,4652 à 20	42,51	42,38

(1) Déjà décrit par ALSBERG, *Jahresber.*, 1864, p. 486 : Eb. = 124 ; d^{10} = 0,852

	Point d'ébullition	Densité	Indice	Réfraction moléculaire	
				Trouvée	Calculée
$CH^3CBr=CH^2$	Ch. 48°7	1,3965	1,4466 à 16°	23,13	23,35
$CH^3CH=CHBr$ *cis*	Ch. 57,8	1,4338	1,4564 à 16	22,96	23,35
$CH^3CH=CHBr$ *trans*	Ch. 63,2	1,1169	1,4549 à 16	23,16	23,35
$C^2H^5CBr=CH^2$	Lp. 81,0	1,310 à 22°	1,4523 à 18,7	27,70	27,99
$C^2H^5CBr=CH^2$	K. 80-81	1,308	1,4537 à 20	27,93	27,99
$C^2H^5CH=CHBr$ *cis*	Lp. 86,1	1,3163 à 22	1,4523 à 18,7	27,79	27,99
$C^2H^5CH=CHBr$ *trans*	Lp. 94,7	1,3173 à 22	1,4600 à 16,2	27,89	27,99
$C^3H^7CBr=CH^2$	Ls. 107-108	1,228	1,4535 à 20	32,83	32,60
$C^3H^7CH=CHBr$	K. 116-119	1,254	1,4624 à 19	32,70	32,60
iso-$C^3H^7CH=CHBr$	Br. 110-111	»	»	»	»
iso-$C^3H^7CH=CHBr$	K. 110-115	1,248	1,4580 à 19	32,57	32,60
$C^4H^9CBr=CH^2$	Bg. 134	1,203	1,455 à 19	36,80	37,20
iso-$C^4H^9CBr=CH^2$	Ls. 126-127	1,207	1,4627 à 18	37,17	37,20
$C^5H^{11}CBr=CH^2$	K. 46,0-46,2 s. 11 mm. 158 s. 760	1,1598	1,4590 à 22	41,71	41,80
$C^5H^{11}CH=CHBr$	Br. 165	»	»	»	»
$C^5H^{11}CH=CHBr$	K. 54-56 s. 11	1,1584	1,4612 à 21	41,95	41,80
$C^6H^{13}CBr=CH^2$	Ls. (1) 60-61 s. 10	1,158	1,4715 à 20	46,06	46,41
$C^6H^5CH^2CBr=CH^2$	Ls. 102 s. 17	»	»	»	»
$C^6H^5CH^2CH=CHBr$	K. 106-108 s. 12	1,3418	1,5629 à 18	47,68	47,71
$C^6H^{11}CH^2CBr=CH^2$	Bg. (2) 84-85 s. 11	1,215	1,495 à 17	48,95	48,91

Abréviations des noms d'auteurs : Br. Bruylants, Bg. Bourguel, Ch. Chavanne, K. Kirrmann, Lp. Lepingle, Ls. Lespieau

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 423.

(2) *Ann. de Ch.*, 1925 (10), t. **3**, p. 379.

n'est jamais piquante tant qu'ils sont incolores ou même jaune clair. Leurs densités et leurs indices, différents pour les isomères I et II des premiers termes, se confondent pratiquement pour les termes élevés, alors que leurs points d'ébullition restent très nettement différents de même que leurs odeurs qui permettent de les distinguer les uns des autres. Les isomères I ont un point d'ébullition peu net parce qu'ils renferment les formes cis et trans.

Détails expérimentaux.

Remarque générale : La composition de tous les bromures nouveaux a été vérifiée par des dosages de brome dont les résultats ont été exacts à moins d'un centième près.

Procédé Lespieau : L'action du propylène dibromé sur le magnésien se fait comme le décrit M. Bourguel (*loc. cit.*). Lorsque le bromure obtenu possède un point d'ébullition très voisin de celui du propylène dibromé, il convient d'éviter un grand excès de ce réactif. Ce qui reste peut être éliminé par l'action de la quantité théorique d'alcoolate de sodium. La proportion qui subsiste se déduit de la densité par une règle de trois. A cet effet, je donne ci-dessous les constantes du propylène dibromé que l'on ne trouve pas dans les publications antérieures. Dans le cas du bromoheptène la distillation seule, bien qu'un peu délicate, peut permettre une bonne séparation. Le transvasement du magnésien produit toujours une légère oxydation. Le résultat en est que dans les têtes de distillation on obtient de l'alcool butylique sous forme d'un mélange azéotropique avec l'octane que donne la préparation du magnésien. J'ai en effet isolé un produit bouillant à point fixe à 110°, dont les constantes sont $d^{17} = 0,778$, $n^{17} = 1.4022$, dégageant un gaz avec les magnésiens, laissant après action du sodium un liquide bouillant à 123-125°, de densité 0,706 à 17°, c'est-à-dire de l'octane. A titre de vérification j'ai mélangé de l'octane à de l'alcool butylique pur anhydre, et j'ai obtenu un mélange azéotropique de constantes suivantes : Eb = 108°, $d^{15} = 0,753$; $n = 1,3992$.

Procédé Bruylants : On ajoute lentement par petites portions la quantité théorique de brome dans du trichlorure de phosphore refroidi par un mélange réfrigérant, puis on laisse reposer jusqu'à disparition approximative de la couleur du brome et solidification presque totale de la masse. Ensuite on fait tomber l'aldéhyde goutte à goutte en agitant. Pour peu que la masse s'échauffe, la coloration du brome apparaît. Vers la fin il se dégage du gaz bromhydrique en quantité abondante. Au bout de quelques heures on détruit les composés phosphorés par une grande quantité de glace. Pour une molécule-gramme il convient de verser le produit dans un ballon d'au moins 1 litre 1/2 de capacité, entièrement rempli de glace pilée. On lave et sèche soigneusement. Souvent cette opération se présente d'une façon très désagréable : le produit brut s'émulsionne pendant les lavages et se trouve dès lors très difficile à séparer. La dessiccation du produit, même fortement étendu d'éther, sur chlorure de calcium ou anhydride phosphorique est très

pénible et souvent incomplète. Le résultat en est une distillation très mauvaise avec foisonnement et décomposition. On en tire alors peu de produit propre.

La distillation donne :

1° Comme produits de tête les deux monobromures renfermant de l'œnanthol inaltéré ;

2° De l'œnanthol bromé $C^5H^{11}CHBrCHO$, que j'ai purifié et identifié en passant par sa combinaison bisulfitique :

3° Le dibromure $C^5H^{11}CH^2.CHBr^2$ contenant un peu de son isomère $C^5H^{11}CHBr.CH^2Br$. En effet, cette fraction, traitée par la poudre de zinc, m'a donné une petite quantité de produit bouillant 93-95°, décolorant le brome et ayant l'odeur de l'heptène ;

4° Du tribromure $C^5H^{11}CHBrCHBr^2$ impur, contenant des produits de condensation de l'œnanthol. On a en effet un palier 137-139° sous 13 mm., une densité de 1,734 à 15°, alors que les constantes du produit pur, préparé par ailleurs, sont Eb. = 144-145° sous 10 mm. et $d^{21} = 1,792$.

Procédé détourné : Pour préparer l'acétal on ajoute à l'aldéhyde environ le double de la quantité théorique d'alcool méthylique contenant à peu près 1 0/0 d'acide chlorhydrique sec. Au bout de 24 heures on lave, sèche, distille. On obtient un peu d'aldéhyde inaltérée dans les têtes et du produit de condensation dans les queues. Le rendement atteint facilement 90 0/0. C'est le produit de première distillation qui sert à la bromuration. L'œnanthol lui-même réagit sur le brome avec la facilité d'un carbure éthylénique, c'est-à-dire dès 0°, la décoloration est instantanée avec échauffement de la masse et sans dégagement visible d'acide bromhydrique. Ce n'est qu'après l'action d'une quantité importante de brome que ce dégagement fait perdre à la réaction l'aspect d'une addition sur liaison éthylénique. On n'obtient cependant qu'un corps très impur avec de mauvais rendements. De même l'acétal, soumis à l'attaque directe par le brome, subit une substitution rapide avec des résultats à peine meilleurs, alors que PCl^3Br^2, employé à raison d'une molécule et demie pour une molécule d'acétal, permet de préparer facilement l'aldéhyde bromée. La réaction effectuée dans les conditions décrites à propos du procédé Bruylants, donne lieu à un dégagement abondant de vapeurs bromhydriques, tandis que la coloration rouge du brome, toujours en équilibre avec PCl^3 et PCl^3Br^2, disparaît très vite. A la distillation on recueille d'abord de l'aldéhyde mise en liberté, mais non substituée, puis de l'aldéhyde bromée et à la fin un peu de tribromure. Le rendement en aldéhyde bromée, en tenant compte des produits de tête récupérés, dépasse 60 0/0. Le traitement de l'aldéhyde bromée se fait de la même façon, mais en ne prenant qu'un léger excès de PCl^3Br^2, et en laissant la réaction s'achever par un repos de 24 heures. Un trop fort excès de réactif produit une nouvelle substitution et conduit à un tétrabromure que j'ai pu isoler dans le cas de l'aldéhyde isovalérique.

(Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure.)

N° 31. — Contribution à l'étude de la catalyse d'oxydation par l'air des alcools en aldéhydes ou cétones sur l'oxyde de zinc; par Raymond OTTENSOOSER.

(27.1.1927.)

La transformation catalytique des alcools primaires ou secondaires en aldéhydes ou cétones a été réalisée pour la première fois de façon régulière par MM. Sabatier et Senderens qui employaient comme agent de catalyse le cuivre, réduit de son oxyde. Après divers essais infructueux, effectués avec l'anhydride vanadique qui avait déjà fait ses preuves pour l'oxydation de SO^2 en SO^3, mais qui s'est montré comme un agent d'oxydation trop actif vis-à-vis des alcools, nous avons eu recours à un catalyseur déjà utilisé par M. Senderens, l'oxyde de zinc; toutefois non plus comme ce dernier sous forme pulvérulente, mais conformément aux indications de divers savants étrangers, notamment MM. Adkins et Lazier (1), Bancroft (2), Benton (3), A. W. Gauger et H. S. Taylor (4), K. W. Rosenmund et G. Langer (5), sous une forme très divisée que l'on peut réaliser en imprégnant d'une solution de zincate d'ammonium de la pierre ponce qu'on chauffe ensuite jusqu'à évaporation totale de l'eau et de l'ammoniac. Nous avons employé 40 gr. de ZnO par litre de ponce en grains, et obtenu ainsi une masse bien blanche, très durable et peu sensible aux poisons.

Alcools	Températures optima	Rendements de transformation en aldéhydes ou cétones
Propylique	315-325°	85,6 *
Isopropylique	315-325	84,5 *
Butylique sec^e	335-340	93,0 *
Butylique N	335-340	85,7
Isobutylique	340-350	74,0
Isoamylique	345-355	60,5
Caprylique sec^re (octanol-2)	330-340	79,1
Décylique N	390-400	70,0
Benzylique	330° (ss press. réd.)	67,2
Phényléthylique	430-440 (— —)	50,0

(1) *Journ. Am. chem. Soc.*, t. **46**, p. 2291-2305; *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **38**, p. 215.
(2) *Chemistry*, t. **21**, p. 573-602.
(3) *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 900-907; *Bull. Soc. chim*, 1923, t. **34**, p. 1363.
(4) *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 920-928; *Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **34**, p. 1362.
(5) *D. ch. G.*, t. **56**, p. 2262-2264.

Nous nous sommes servis d'un appareil sensiblement différent de celui de MM. Moureu et Mignonac (6). Il était constitué par un four électrique à résistance avec un dispositif propre au maintien d'une température constante, tel qu'il a été décrit par MM. Garvin (7) et Weiss (8).

Quelques-uns des résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessus. Nous faisons remarquer que les rendements surmontés d'une * sont des rendements de transformation « par rapport à la quantité d'air employé », car il arriva souvent que nous fûmes obligés d'opérer avec une quantité d'air bien moindre que la quantité théorique, pour qu'un courant d'air trop violent ne refroidît pas la masse et n'entraînât trop d'alcool non transformé.

(Laboratoire de Chimie Organique, Faculté de Pharmacie.)

N° 32. — Sur la condensation de l'éthanal avec la méthyl-n-propylcétone; par J. COLONGE.

(25.1.1927.)

L'action de l'aldéhyde acétique sur les méthylcétones a été étudiée par différents chimistes et particulièrement par Salkind (1), avec la méthyléthylcétone et la méthylisopropylcétone, par Franke et Kohler (2) avec la diéthylcétone ; Powell (3) fit agir l'aldéhyde butyrique sur la méthyléthylcétone.

Dans tous les cas, la condensation réalisée à l'aide d'agents alcalins et à température voisine de 0° C, se traduit par le schéma :

$$R^1\text{-CHO} + CH^3\text{-CO-CH}\begin{cases}R^2\\R^3\end{cases} \longrightarrow \begin{matrix}R^2\\R^3\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}CHOOH\text{-}R^1\\CO\text{-}CH^3\end{cases}$$

Nous décrirons ci-dessous le cétol et la cétone éthylénique que nous avons préparés par condensation de l'acétaldéhyde sur la méthyl-*n*-propylcétone sous l'influence de la potasse alcoolique.

A. — *Ethyl-3-pentanol-4-one-2.*

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-CHOH-CH-CO-CH}^3\\ \qquad\qquad\quad\;\; |\\ \qquad\qquad\quad CH^2\\ \qquad\qquad\quad\;\; |\\ \qquad\qquad\quad CH^3\end{array}$$

516 gr. de méthyl-*n*-propylcétone (4) additionnés de 100 cc. de

(6) *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. **29**, p. 88-106.
(7) *Bull. Soc. Phys.*, 1922.
(8) *Ann. de Chim.* (9), t. **19**, p. 229.
(1) *Journ. Soc. Ch. Russe*, t. **37**, p. 488.
(2) *Ann. Chem.*, 1923, t. **433**, p. 322.
(3) *Am. chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 2514.
(4) La méthylpropylcétone qui a servi au cours de ces essais a été retirée des huiles résiduaires de l'Usine de distillation de bois, de la Société de Produits chimiques de Clamecy.

potasse méthylalcoolique normale sont placés dans un ballon refroidi extérieurement et muni d'un agitateur mécanique. On ajoute 88 gr. d'aldéhyde acétique en 3 heures. Après neutralisation de la potasse par de l'acide oxalique, et filtration de l'oxalate de potasse, on rectifie le produit réactionnel coloré en rouge, d'abord sous pression normale jusqu'à 104°, puis sous une pression de 75 mm. de Hg et finalement sous 3 mm. On recueille de 78 à 83° sous 3 mm. 140 gr. de produit.

Il reste un résidu de 31 gr. Rendement: 50 à 55 0/0 de la théorie.

Par une seconde rectification sous 3 mm. on recueille la presque totalité de la fraction précédente entre 80 et 82°.

Le cétol obtenu est un liquide huileux, incolore, à odeur un peu poivrée, mais peu accentuée. $d_{15} = 0,977$; $n_D^{15} = 1,4418$.

Ce cétol donne avec l'hypoïodite de soude un précipité d'iodoforme, mais ne donne pas de combinaison avec le bisulfite de soude

B. — *Éthyl-3-pentène-3-one-2.*

$$CH^3\text{-}CH{=}\underset{\substack{|\\ C^2H^5}}{C}\text{-}CO\text{-}CH^3$$

La déshydratation du cétol précédent a été réalisée en le distillant, soit en présence d'une trace d'iode, soit en présence de 3 0/0 d'acide oxalique anhydre.

La distillation est faite sous pression normale jusqu'à 145°; à ce moment il ne passe plus d'eau; on continue sous une pression de 80 mm. de Hg. On recueille sous cette dernière pression une fraction 84-90°, distillant principalement entre 85 et 86°, point d'ébullition qu'une deuxième rectification confirme.

La cétone éthylénique obtenue est un liquide très mobile, coloré en jaune.

Analyse. — Subst., 0gr,2101; CO², 0,5732; H²O, 0,2114. — Calculé pour C⁷H¹²O : C 0/0, 75; H 0/0, 10,7. — Trouvé: C 0/0, 74,4; H 0/0, 11,1. $d_{17,5} = 0,865$; $n_D^{17,5} = 1,4479$; Rm. observée, 34,64; Rm. calculée, 34,07.

Elle fixe le brome très rapidement en donnant une huile de densité supérieure à celle de l'eau.

Ne donne pas de combinaison avec le bisulfite de soude.

Oxime. — Préparée à l'aide de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de soude en solution hydrométhylalcoolique.

Après 72 heures de repos, on chasse l'alcool au B.-M.

L'huile restant est rassemblée par l'éther, et par rectification on obtient sous 5 mm. de Hg une fraction 110-113°.

Liquide incolore, très visqueux.

Analyse. — Le dosage d'azote par la méthode de Kjedhal donne : Matière, 0gr,6702. Acide employé pour la neutralisation de NH^3 : 26cc,9 de $SO^4H^2\,n/5$, N 0/0 obtenu, 11,2. — Calculé pour $C^7H^{13}ON$ 11,0.

Semicarbazone. — Obtenue à l'aide du chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude en solution hydroalcoolique. La précipitation sous forme d'aiguilles est presque instantanée.

Bruts les cristaux fondent à 196°. Recristallisés une fois de chaud à froid dans l'alcool méthylique à 99° G. L., ils fondent à 200° (fusion instantanée sur le mercure).

Nous ferons remarquer que ce point de fusion concorde avec celui de la semicarbazone d'une éthyl-penténone, décrite par MM. Locquin et Heilmann (5) et obtenue par action de l'acétylène sur le dérivé sodé de la diéthylcétone, hydratation sur la liaison acétylénique, puis déshydratation :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3\text{-}CH \end{matrix}\!\!>\!C(ONa) + CH \equiv CH \longrightarrow \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}C \equiv CH^2 \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3\text{-}CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 \longrightarrow \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3\text{-}CH \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Nous n'avons pas cherché, comme ces auteurs, une deuxième semicarbazone isomère.

Analyse. — Dosage de l'azote : Subst., 0gr,1692. Volume lu sur l'eau : 37cc,4, Température, 20°C. Pression, 754 mm. — Trouvé : N 0/0, 25,10. — Calculé pour $C^8H^{15}ON^3$: 24,85.

Constitution de la cétone éthylénique.

Pour établir la constitution de cette hepténone, nous l'avons transformée par hydrogénation en cétone saturée et par oxydation en acide éthylénique.

Hydrogénation.

1° *Cétone.* — L'hydrogénation sur le nickel réduit selon la technique de MM. Sabatier et Senderens donne un liquide incolore, distillant entre 138 et 139°. $d_{16} = 0,825$; $n_D^{16} = 1,4125$.

Ces points d'ébullition et densité concordent avec ceux donnés par MM. Tiffeneau et Dorlencourt (6), Fourneau et Tiffeneau (7), pour la 3-éthyl-pentanone-2.

La semicarbazone recristallisée de chaud à froid dans l'alcool méthylique dilué fond à 97° C.

Les auteurs précédents indiquent 98° pour la semicarbazone de la 3-éthyl-pentanone-2.

Analyse. — Subst., 0gr,1780. Volume lu sur l'eau : 39cc,4. Température, 21°. Pression, 748 mm. — Trouvé : N 0/0, 24,8. — Calculé pour $C^8H^{17}ON^3$: 24,56.

Nous avons donc obtenu, par hydrogénation, la 3-éthyl-pentanone-2 :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

(5) *Bull.* (4), 1925, séance du 22 mai de la section lyonnaise.
(6) *C. R.*, t. **143**, p. 127.
(7) *C. R.*, t. **145**, p. 437.

2° *Alcool.* — L'hydrogénation par le sodium en présence d'éther humide, donne avec un rendement de 30 0/0 de la théorie, un alcool saturé, à odeur un peu camphrée, bouillant à 148-150°.

Pour le 3-éthylpentanol-2, MM. Fourneau et Tiffeneau indiquent un point d'ébullition de 148-152° (7).

Oxydation.

L'oxydation hypochlorique de notre cétone éthylénique réalisée avec :

Eau de Javel à 48° chlorométriques.....	1,100 cc.
Cétone éthylénique.....................	84 gr.
Soude caustique à 42° Bé	60 cc.

nous a conduit après deux heures d'agitation énergique à une liqueur (au fond de laquelle se rassemble un liquide lourd, du chloroforme) qui contient encore un peu de chlore actif. Après destruction de ce dernier par du bisulfite de soude et acidification par SO^4H^2 en évitant une trop forte élévation de température, une masse cristalline se rassemble à la surface du liquide.

On l'essore, la lave à l'eau et on la fait recristalliser de chaud à froid dans l'eau. Les aiguilles obtenues fondent à 42°.

Rendement 15 gr., soit 17,6 0/0 de la théorie. Le point de fusion 41-42° concorde avec celui donné par Geuther et Wacken-Roder (8) et par Fittig (9) pour la forme solide de l'acide α-éthylcrotonique :

$$CH^3\text{-}CH{=}\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{C}}\text{-}CO^2H$$

Le sel d'argent préparé par double décomposition entre le sel de potassium et le nitrage d'argent, et séchage sur vide sulfurique à l'abri de la lumière a donné à l'analyse par calcination :

Analyse. — Poids de substance : 1gr,1149. Poids d'argent : 0gr,5460. — Trouvé : Ag 0/0, 49. — Calculé pour $C^6H^9O^2Ag$: 48,8.

CONCLUSIONS.

La condensation de l'acétaldéhyde avec la méthyl-*n*-propylcétone en présence de potasse alcoolique vers + 10° conduit à l'éthyl-3-pentanol-4-one-2.

La déshydratation de ce dernier donne l'éthyl-3-pentène-3-one-2 dont la constitution est démontrée par sa transformation en éthyl-3-pentanone-2- et en acide α-éthyl-crotonique, ainsi que par l'identité de sa semicarbazone avec celle de l'éthyl-3-pentène-3-one-2 obtenue par MM. Locquin et Heilmann par une autre voie.

Laboratoire de recherches de la Société de Produits chimiques de Clamecy (Nièvre.)

(8) *Zeit. f. Chem.*, 1867, p. 74.
(9) *Ann. Chem.*, t. 268, p. 22.

N° 33. — Sur la préparation du chlorure de para-bromo-benzyle (α-chloro-bromo-4-toluène); par M. Raymond QUELET.

(5.2.1927.)

Ayant besoin de quantités importantes de chlorure de *p*-bromo-benzyle pour préparer commodément l'aldéhyde *p*-bromo-benzoïque j'ai été amené à reprendre les différentes méthodes mises en œuvre jusqu'à ce jour pour l'obtention de ce composé.

La méthode la plus simple : chloruration du *p*-bromo-toluène, décrite en 1904 par Bœseken (1), semble au premier abord assez séduisante, il suffit d'après l'auteur de faire agir le chlore sur du *p*-bromo-toluène bouillant jusqu'au moment où la température du mélange atteint 235°.

En opérant dans ces conditions, je n'ai obtenu qu'une faible proportion de chlorure de *p*-bromo-benzyle, le produit principal de la réaction, plus de 60 0/0 étant constitué par des produits de chloruration plus avancée. Malgré tous les essais que j'ai tentés en variant le mode opératoire, je n'ai pu faire de cette méthode un mode de préparation pratique du chlorure de *p*-bromo-benzyle.

De ces essais il résulte que les meilleurs rendements sont obtenus en opérant de la façon suivante : on fait agir le chlore sur le *p*-bromo-toluène maintenu à une température voisine de 135° le ballon dans lequel on opère étant exposé directement aux rayons solaires ; on arrête l'opération lorsque l'augmentation de poids est égale à 80 0/0 environ de l'augmentation théorique. Par distillation on recueille d'abord du *p*-bromo-toluène inaltéré (environ 30 0/0) puis une portion importante bouillant de 110 à 120° sous 12 mm., et il reste un résidu relativement faible constitué par des produits poly-chlorés. La portion principale contient, outre le dérivé cherché, des isomères chlorés sur le noyau, et par rectification on obtient un corps qui ne se solidifie que partiellement. On peut, par un refroidissement énergique et une filtration rapide isoler la presque totalité du chlorure de *p*-bromo-beuzyle, mais le rendement est faible et ne dépasse pas 35 0/0.

L'addition de penta-chlorure de phosphore comme catalyseur n'est pas à recommander : elle n'empêche pas le chlore de se fixer sur le noyau, et elle présente l'inconvénient d'augmenter la proportion des produits indistillables.

Le *p*-bromo-toluène étant un réactif coûteux, et la méthode ne donnant que des rendements peu satisfaisants, j'ai cherché à obtenir le chlorure de *p*-bromo-benzyle à partir du bromo-benzène en suivant les indications de MM. H. Stephen, W. F. Short et G. Gladdiug (2). Ces auteurs indiquent une méthode générale de préparation des dérivés chloro-méthylés des carbures aromatiques, consis-

(1) J. Bœseken, *Rec. Tr. Ch. P. B.*, 1904, t. 23, p. 98 à 109.

(2) H. Stephen, W. F. Short et G. Gladding, *Chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 510-527.

tant à faire agir le produit brut obtenu en saturant la formaldéhyde par HCl gazeux, sur un carbure en présence de chlorure de zinc.

L'agent principal de la transformation serait l'oxyde de méthyle di-chloré qui, en présence du carbure donnerait la réaction suivante :

$$2\,R\text{-}C^6H^5 + (CH^2Cl)^2\text{-}O = H^2O + 2(R\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2Cl)$$

La substitution se fait uniquement en para, par rapport à un premier substituant, et partant du bromo-benzène, les auteurs ont obtenu le chlorure de *p*-bromo-benzyle avec un rendement de 45 0/0.

Exécutée dans les conditions indiquées; cette méthode ne m'a pas donné les rendements attendus, aussi j'ai cherché à lui substituer le mode opératoire pratique qui a permis à M. Blanc (3) de préparer aisément un assez grand nombre d'homologues du chlorure de benzyle. Au lieu de combiner à l'avance l'acide chlorhydrique et la formaldéhyde. on fait agir directement HCl sur un mélange fortement agité de carbure, d'aldéhyde formique et de chlorure de zinc. Avec les homologues du benzène la condensation s'effectue très bien, et les rendements atteignent 70 0/0; avec le chloro-benzène M. Blanc a obtenu péniblement un peu de chlorure de *p*-chloro-benzyle; en essayant la réaction avec le bromo-benzène, je n'ai eu que des traces de chlorure de *p*-bromobenzyle.

L'action condensante du chlorure de zinc étant dans ce cas insuffisante pour provoquer la réaction, il était intéressant d'étudier l'effet de catalyseurs plus énergiques. Le chlorure stannique employé par M. Sommelet (4) pour provoquer la condensation d'un éther oxyde chloro-méthylénique avec un carbure aromatique a retenu particulièrement mon attention. En effet ce chlorure, à la dose de 1/4 de molécule, détermine aux dépens du toluène et de l'éther chloro-méthylénique la réaction suivante :

$$CH^3\text{-}C^6H^5 + CH^3\text{-}O\text{-}CH^2Cl = CH^3OH + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2Cl$$

tandis que le chlorure de zinc ne communique à cette transformation qu'une vitesse très faible.

Employé dans les conditions de la réaction de Blanc, le chlorure stannique s'est révélé, dans le cas du bromo-benzène, comme un catalyseur de choix, et il donne lieu à la condensation cherchée avec un rendement supérieur à 80 0/0. Mais, tandis que, dans tous les mémoires précités, les auteurs ont observé que le radical CH^2Cl se place toujours en para par rapport à un groupement déjà existant dans la molécule, lorsque l'on fait agir HCl sur un mélange de bromo-benzèue, de trioxy-méthylène et de chlorure stannique, il se forme en même temps que le chlorure de *p*-bromo-benzyle une certaine proportion de dérivé ortho.

(3) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1923, t. **33**, p. 313.
(4) Sommelet, *Bull. Soc. chim.* (4), 1904, t. **15**, p. 107; *C. R.*, t. **180**, p. 1349.

Partie expérimentale. — Dans un flacon de 2 litres tubulé au bas on introduit : 800 gr. de bromo-benzène, 90 gr. de trioxyméthylène et 200 gr. de chlorure stannique. Le flacon est couché dans le berceau d'une machine à agiter va-et-vient, au goulot on adapte un tube communiquant par l'intermédiaire d'un caoutchouc avec un appareil générateur d'HCl ; dans la tubulure s'engage le col d'un ballon tubulé de 250 cc. destiné à empêcher le liquide d'être entraîné par le courant gazeux ; enfin dans ce ballon pénètre latéralement un tube recourbé vers le haut, relié à des absorbeurs.

L'agitateur étant mis en marche, on envoie dans l'appareil un rapide courant d'HCl ; la réaction ne tarde pas à s'amorcer. l'absorption devient totale et le liquide s'échauffe notablement. Au bout de trois heures, la réaction est terminée, et le liquide se sépare nettement en deux couches. La couche supérieure isolée est lavée soigneusement, décantée, séchée sur du chlorure de calcium et fractionnée sous pression réduite.

On recueille d'abord du bromo-benzène inaltéré, puis le produit principal de la réaction qui passe de 105 à 115° sous 12 mm. et il ne reste qu'une très faible proportion de produits supérieurs.

La portion 105-115° est rectifiée et fournit pour une opération bien conduite, 500 gr. d'un corps liquide à la température ordinaire, bouillant à 110° sous 12 mm. et vers 232-234° à la pression de 740 mm. Ce produit est un mélange de chlorures de para et d'ortho bromo-benzyle, dans la proportion de 70 0/0 environ du premier pour 30 0/0 du second.

En refroidissant ce mélange à — 15 et essorant rapidement le produit solidifié, on isole facilement 300 gr. de chlorure de *p*-bromobenzyle qui, après recristallisation, fond nettement à 40°.

Quant au produit incristallisable dans les conditions où l'on opère, il est constitué par du chlorure d'ortho-bromo-benzyle retenant encore en dissolution une certaine quantité de dérivé para.

En effet, le dosage de Br + Cl effectué par la méthode Carius donne un résultat concordant avec la formule C^7H^6BrCl : subst., 0,194, AgBr + AgCl : 0,3105 ; AgBr + AgCl 0/0 : trouvé, 160,05 ; calculé, 161,19.

Traité par l'hexaméthylène-tétramine, suivant la méthode de Sommelet (5), ce produit donne une aldéhyde bouillant comme les aldéhydes *p*- et *o*-bromo-benzoïques à 105° sous 11 mm., mais liquide à la température ordinaire (les points de fusion sont, pour l'ortho : 21° ; pour la para : 57°).

Cette aldéhyde oxydée se transforme en un mélange d'acides ortho et para-bromo-benzoïques.

En résumé cette méthode, bien qu'elle donne un mélange de deux isomères, permet d'obtenir facilement, à partir d'un produit peu coûteux, le chlorure de para-bromo-benzyle avec un rendement de 50 0/0, par rapport au trioxy-méthylène mis en œuvre.

(5) SOMMELET, *C. R.*, t. 157, p. 852.

N° 34. — Sur l'oxydation à froid des matières colorantes par l'hypochlorite de soude en milieu acide en vue de leur décoloration (2e Communication); par A. SEYEWETZ et E. CHAIX.

(30.12.1926.)

B. — Oxydation des colorants azoïques.

L'action des hypochlorites sur les colorants azoïques n'a pas été étudiée jusqu'ici et les travaux relatifs à l'action des oxydants sur ces composés se bornent aux publications sommaires de Zincke (1), de Heumann et Bohn (2), et à l'étude plus complète de Lauth (3) sur l'action du peroxyde de plomb et l'acide sulfurique sur les monoazoïques les plus simples (oxy et aminoazoïques) qui a conduit cet auteur à conclure que cet oxydant dédouble les azoïques simples en régénérant le dérivé azoïque initial et en transformant le résidu du phénol ou de l'amine en un dérivé quinonique qu'il n'a pu identifier que dans les cas simples de la benzo et de la naphtoquinone.

D'autre part, Juillard (4) a signalé dans l'action de l'acide nitrique à 40°B, sur l'orangé IV en vue de sa nitration, la formation d'acide diazosulfanilique.

Enfin Zincke (5) a montré que les solutions d'acide chromique oxydent les *o*-aminoazoïques pour former des *N*-arylphéno et naphtotriazols :

$$Ar\langle{}^{N}_{N}\rangle N\text{-}Ar'$$

Charrier et Crippa (6) sont arrivés au même résultat en substituant l'eau oxygénée à l'acide chromique.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action oxydante, à froid, de l'eau de Javel en milieu acide sur les principaux types de colorants monoazoïques ainsi que sur les polyazoïques dérivés des aminoazoïques et des diamines, en vue d'établir l'influence des diverses substitutions sur la nature des composés qui prennent naissance dans cette oxydation; la formation de ces composés correspondant à la décoloration de la matière colorante initiale.

Mode opératoire. — Nous avons utilisé une solution aussi concentrée que possible de matière colorante, préparée en dissolvant vers 50-60° 20 gr. de colorant dans un litre d'eau distillée, puis en refroidissant la solution vers 0°, en agitant constamment pour que les colorants peu solubles soient précipités à l'état de fine division.

(1) ZINCKE, *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 231.
(2) HEUMANN et BOHN, *ibid.*, t. 40, p. 222.
(3) LAUTH, *ibid*, 1891, p. 91.
(4) JUILLARD, *ibid.*, 1905, p. 985.
(5) ZINCKE, *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 231.
(6) CHARRIER et CRIPPA, *R.G.M.C.*, 1925, p. 288 et 292.

La solution froide était additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à un volume connu d'une solution titrée d'hypochlorite de soude (20° chlorométriques), qu'on renouvelait dès que la quantité correspondante d'hypochlorite avait été ajoutée. On continuait l'addition d'oxydant en maintenant la température au voisinage de 5° jusqu'à ce que l'on constate un excès persistant de réactif. On étudiait ensuite la séparation des produits ayant pris naissance pendant l'oxydation.

Nos essais ont porté sur les groupes de colorants azoïques suivants :

a) Azoïques non colorants ;
b) Monoazoïques (amino et oxyazoïques) ;
c) Monoazoïques pour mordants ;
d) Polyazoïques dérivés des aminoazoïques (primaires, secondaires, tertiaires) ;
e) Polyazoïques dérivés des diamines ;
f) Polyazoïques dérivés des pyrazolones.

a) Colorants azoïques non colorants.

Les composés azoïques non colorants qui ne renferment pas de groupements auxochromes comme l'azobenzène et l'azotoluène résistent à l'action oxydante à froid de l'eau de Javel en milieu acide.

b) Monoazoïques.

1) *Aminoazoïques.* — Nous avons étudié l'action de l'eau de Javel sur les aminoazoïques suivants :

1° *Aminoazobenzène*....	$C^6H^5{-}N{=}N{-}C^6H^4{-}NH^2$
2° *Orangé III*..........	$SO^3Na{-}C^6H^4{-}N{=}N{-}C^6H^4{-}N{-}(CH^3)^2$
3° *Orangé IV*..........	$SO^3Na{-}C^6H^4{-}N{=}N{-}C^6H^4{-}NH{-}C^6H^5$
4° *Chrysoïdine CR*.....	$C^6H^5{-}N{=}\underset{(1)}{N}{-}C^6H^3\langle^{NH^2\,(4)}_{NH^2\,(2)}$

Aminoazobenzène (*jaune d'aniline*) $C^6H^5-N=N-C^6H^4-NH^2$.

Le jaune d'aniline est peu soluble dans l'eau ; il est pratiquement insoluble en milieu acide ; aussi l'absorption du chlore est très lente et il y a production d'une grande quantité de goudrons.

L'aminoazobenzène en suspension dans l'eau chlorhydrique donne après décoloration complète un liquide limpide et un produit noir, goudronneux.

La solution présente tous les caractères d'un diazoïque (dégagement d'azote par chauffage, formation de matières colorantes avec les phénols). Nous avons d'ailleurs caractérisé le chlorure de diazobenzène formé par décomposition et formation, soit de phénol ordinaire, soit de chlorobenzène, au moyen de la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique.

La réaction est la même en opérant en milieu sulfurique ou acétique.

Le produit goudronneux contient une forte proportion de colorant enrobé. Par entraînement à la vapeur d'eau on sépare tous les produits quinoniques et on obtient ainsi un produit insoluble jaune que nous avons reconnu être du chloranile (tétrachloroquinone) et une eau d'entraînement rouge qui, épuisée à l'éther, donne une masse visqueuse. Celle-ci, par sublimation, fournit des aiguilles rouges, assez solubles dans l'eau froide, fondant à 71° et déjà signalées par Lauth (7) dans une réaction analogue. C'est de la *phénoquinone*, produit de condensation du phénol provenant de la décomposition du diazoïque, avec la quinone.

En résumé on a la réaction suivante :

$$\underset{\text{Aminoazobenzène}}{C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}NH^2} \longrightarrow \underset{\text{Chlorure de diazobenzène}}{C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}Cl} + \underset{\text{Chloranile}}{C^6Cl^4O^2}$$

Orangé III $SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2$.

Contrairement à l'aminoazobenzène, l'orangé III est soluble en milieu acide, ce qui fait que l'absorption du chlore est rapide.

La solution acide, rouge vineux, vire par addition d'hypochlorite d'abord au brun, puis finalement au jaune d'or, ce qui correspond à un excès de réactif, on obtient une solution et une huile noire.

La liqueur limpide contient de l'acide diazosulfanilique, qui par addition d'α-naphtolate de sodium donne un produit ayant des réactions analogues à l'Orangé I.

D'autre part, après décomposition du diazoïque en milieu sulfurique, nous avons isolé, en traitant par le carbonate de baryum du phénol *p*.sulfonate de baryum. Celui-ci, transformé en sel de sodium et recristallisé, nous a donné à l'analyse les résultats suivants :

Trouvé : soufre 0/0, 13,56 ; eau de cristallisation, 14,95. — Calculé pour $C^6H^4(OH)SO^3Na, 2Aq$: S 0/0, 13,79; eau 0/0, 15,5.

En épuisant la liqueur à l'éther, la coloration jaune de la couche aqueuse disparaît et par évaporation de l'éther, on obtient un produit brun, huileux, oxydant. Ce produit repris par l'eau chaude laisse un faible résidu chloré, quinonique (sans doute du chloranile); quant à la solution aqueuse, elle laisse déposer par refroidissement des cristaux jaunes qui, recristallisés dans la ligroïne, sont oxydants et fondent à 114° : c'est de la quinone ordinaire.

L'huile purifiée par plusieurs entraînements successifs à la vapeur d'eau nous a donné du chloranile, que nous avons caractérisé par ses propriétés oxydantes et sa réduction en *tétrachlorhydroquinone*.

En alcalinisant la solution aqueuse, il se dégage des vapeurs alcalines, d'odeur forte, très solubles dans l'eau et l'acide chlorhy-

(7) LAUTH, *loc. cit.*

drique et qui recueillies sur le mercure sont combustibles; c'est une méthylamine.

Pour avoir une idée nette de la réaction, nous avons titré le diazoïque formé en partant d'un poids connu d'Orangé III purifié par cristallisation. Le volume d'azote dégagé correspond à :

Essai 1..... 71.5 0/0 du diazoïque produit théoriquement
Essai 2..... 72.8 0/0 — — —

En titrant, d'autre part, la méthylamine formée, en recueillant après alcaliuisation ce produit dans un acide titré, nous avons trouvé en diméthylamiue :

Essai 1................ 68.8 0/0 de la quantité théorique
Essai 2................ 66.9 0/0 — —

Il y a donc vraisemblablement environ 70 0/0 de produit transformé suivant la réaction :

$$SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2 \longrightarrow$$

Orangé III

$$\underbrace{SO^3\text{-}C^6H^4\text{-}N=N}_{} + NH(CH^3)^2 + \left\langle \begin{array}{l} C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup O \\ \ \ O \end{array} \text{ (Quinone)} \\ C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \text{ (Chloranile)} \end{array} \right.$$

Acide diazosulfanilique — Diméthylamine — Quinone — Chloranile

Orangé IV $SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^6H^4\text{-}NH\text{-}C^6H^5$.

Refroidie vers 0°, la solution d'Orangé IV vire au violet foncé par addition d'acide chlorhydrique, puis l'acide libre précipite.

L'absorption de l'acide hypochloreux est rapide et la couleur de la solution vire d'abord au violet noir, au noir, puis au vert, pour obtenir finalement une liqueur jaune pâle contenant en suspension un produit charbonneux.

La solution filtrée contient de l'acide diazosulfanilique. Le produit noir insoluble, soumis à un violent entraînement à la vapeur d'eau surchauffée donne quelques cristaux blancs, insolubles dans les alcalis et les acides même à chaud, doués d'une odeur aromatique, fondant à 70°, bouillant à 254° et que nous avons identifié avec le diphényle.

La diphénylamine traitée dans les mêmes conditions, nous a fourni des produits goudronneux analogues, dont nous n'avons pas pu extraire de produits quinoniques, mais un peu de diphényle :

$$SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^6H^4\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow C^6H^4 \begin{array}{c} \diagup N = \diagdown \\ \diagdown SO^3 \diagup \end{array} N + C^6H^5\text{-}C^6H^5$$

Orangé IV — Acide diazosulfanilique — Diphényle (traces)

Chrysoïdine C. R. $C^6H^5-N=N-C^6H^3\langle^{NH^2\ (2)}_{NH^2\ (4)}$ (1)

La chrysoïdine vire au rouge par addition d'acide chlorhydrique et le chlorhydrate précipite par refroidissement; on peut d'ailleurs augmenter la solubilité de celui-ci par addition d'acide acétique.

L'absorption de l'acide hypochloreux est rapide et on arrive facilement à une décoloration totale qui s'accompagne d'une précipitation d'un produit noir, granuleux.

On obtient ainsi une liqueur jaune pâle et un précipité. Séparée par filtration, la liqueur est constituée par une solution de chlorure de diazobenzène. Quant au résidu, lavé jusqu'à absence de chlore minéral, il est brunâtre, visqueux, doué d'une odeur âcre et a des propriétés oxydantes. Il est soluble dans un grand nombre de solvants organiques mais ne s'en sépare qu'avec décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Après purification par dissolution dans la benzine et précipitation dans la ligroïne légère, nous en avons dosé le chlore et l'azote. Voici les résultats de l'analyse :

Trouvé : azote 0/0, 6,85; chlore 0/0, 50,9. — Calculé pour $C^6Cl^3\leqslant^{NH^2}_{O^2}$? N 0/0, 6,18; Cl 0/0, 47,4.

Il y a donc eu vraisemblablement condensation. Il est d'ailleurs à remarquer que nous nous trouvons en présence d'un orthoaminoazoïque et que dans ce cas Hincke, Charrier et Crippa, signalent la formation de *N*.phénotriazols. Cependant il y a pourtant une partie du produit qui est scindée puisque nous avons constaté la formation de chlorure de diazobenzène.

c) Oxyazoïques.

Nous avons examiné dans cette classe les produits suivants :

Tropéoline Y........	$SO^3H-C^6H^4-N=N-C^6H^4-OH$
Chrysoïne...........	$SO^3H-C^6H^4-N=N-C^6H^3\langle^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$
Orangé I............	$SO^3H-C^6H^4-N=N-C^{10}H^6-OH\ \alpha$
Orangé II...........	$SO^3H-C^6H^4-N=N-C^{10}H^6-OH\ \beta$
Orangé G T.........	$CH^3-C^6H^4-N=N-C^{10}H^5\langle^{OH}_{SO^3H}$
Ponceau cristallisé...	$C^{10}H^7-N=N-C^{10}H^4\langle^{OH}_{(SO^3H)^2\ (G)}$

Tropéoline γ $SO^3H-C^6H^4-N=N-C^6H^4OH$.

Nous sommes partis du sel de potassium, produit bien cristallisé, que nous avons dissous dans l'eau chaude puis précipité en coulant cette solution sur de la glace. Après acidification par l'acide chlorhydrique, nous avons ajouté lentement l'hypochlorite, la température étant comprise entre + 2° et — 1°.

Lors de l'addition, jusqu'à odeur franche de chlore, il y a d'abord dissolution du colorant précipité, puis la couleur de la solution qui était jaune foncé devient très claire, en même temps qu'elle se trouble, ce qui correspond à l'excès d'hypochlorite. En laissant réagir une heure à cette température, le précipité augmente et on perçoit nettement une odeur âcre (quinonique).

Par filtration, on obtient d'une part une solution de diazosulfanilate et d'autre part un produit jaune, qui purifié par cristallisation dans l'alcool, se sublime avec décomposition et qui est du chloranile.

La liqueur d'acide diazosulfanilique, titrée par dégagement de l'azote diazoïque, indique qu'il y a environ 60 0/0 de diazoïque formé.

On a donc :

$$\underset{\text{Tropéoline Y}}{SO^3H-C^6H^4-N=N-C^6H^4-OH} \rightarrow \underset{\text{Acide diazosulfanilique}}{\underbrace{SO^3-C^6H^4-N=N}} + \underset{\text{Chloranile}}{C^6Cl^4O^2}$$

Chrysoïne. $\underset{(1)}{SO^3Na-C^6H^4-N=N-C^6H^3}\begin{cases} OH & (4) \\ OH & (6) \end{cases}$

La chrysoïne ou jaune II, qui diffère de la tropéoline γ par l'introduction d'un 2e groupement hydroxyle, traitée dans les mêmes conditions que la tropéoline, absorbe le chlore avec beaucoup moins de rapidité surtout sur la fin de l'opération. La liqueur qui était rouge orangé au début, vire lentement au jaune d'or, la décoloration n'allant pas plus loin, même avec un fort excès d'hypochlorite. On remarque d'autre part la formation d'un brai pâteux, brun foncé. La couleur jaune d'or de la solution provient d'ailleurs non du colorant qui est détruit, mais de la quinone qui est soluble.

On obtient donc ainsi une solution aqueuse où nous avons caractérisé du diazosulfanilate de soude et un produit huileux. La solution aqneuse donne par épuisement ou par concentration sous pression réduite une nouvelle portion de ce produit. Celui-ci, lavé à l'eau jusqu'à élimination des produits minéraux qui le souillent, est doué d'une odeur âcre et d'une couleur brune. Il contient du chlore organique, est oxydant et soluble dans l'eau.

C'est donc, probablement, la partie quinonique de la réaction. Soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau il se décompose en donnant des produits fortement lacrymogènes.

Nous n'avons pu jusqu'à présent identifier ce produit, qui est

vraisemblablement quinonique, à cause de la difficulté de sa purification. Toutefois, étant donné qu'il est chloré, soluble dans l'eau, propriété qu'il perd par méthylation (le dérivé méthylé est lui-même peu stable), il est probable que nous avons obtenu là une hydroxyquinone chlorée :

$$SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^6H^3\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow \underbrace{SO^3\text{-}C^6H^4\text{-}N=N}_{} + \text{? hydroxyquinone chlorée}$$

Chrysoïne — Acide diazosulfanilique

Orangé I : $SO^3Na - C^6H^4 - N = N - C^{10}H^6 - OH\alpha$.

L'introduction du noyau naphtalénique dans le colorant ne change en rien la marche de la réaction.

L'orangé I en solution aqueuse acide, traité comme les produits précédents, se décolore rapidement en passant du rouge au jaune très pâle en même temps que l'on constate la formation d'un trouble dans la solution.

En laissant réagir l'hypochlorite, le produit en suspension augmente et se réunit en surface sous forme d'un gâteau brunâtre.

Celui-ci, séparé du liquide aqueux, lavé et entraîné à la vapeur d'eau surchauffée, puis cristallisé dans l'alcool, donne des aiguilles jaunes fondant à 117°, que nous avons identifiées avec l'α-naphtoquinone monochlorée, produit que nous avons déjà obtenu à partir du jaune de Martius.

D'autre part, le liquide aqueux contenait de l'acide diazosulfanilique. On a donc la réaction :

$$SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{—}C^{10}H^6(OH) \rightarrow$$

Orangé I

$$SO^3Na\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}Cl + C^{10}H^4O^2Cl$$

Acide diazosulfanilique — α-Naphtoquinone monochlorée

Orangé GT $CH^3 - C^6H^4 - N = N - C^{10}H^5 < \begin{matrix} OH\ (3) \\ SO^3Na\ (5) \end{matrix}$.

Nous avons examiné l'action des hypochlorites sur ce colorant dans le but de voir si l'introduction d'une chaîne latérale modifie la réaction en oxydant cette chaîne.

L'orangé GT traité par l'eau de Javel, en milieu acide (où il est très peu soluble), l'absorbe très lentement et en même temps la solution se décolore. On arrive finalement à une liqueur limpide

jaune pâle. Nous n'avons constaté, au cours de l'opération, aucun dégagement gazeux.

Dans la solution contenant un diazoïque, nous avons décomposé celui-ci, après addition d'acide chlorhydrique, par la poudre de cuivre. Par entraînement à la vapeur d'eau du liquide réactionnel, nous avons isolé un liquide incolore, d'odeur aromatique, chloré, bouillant à 161° et que nous avons identifié avec le *p*.chlorotoluène.

L'oxydation par les hypochlorites ne paraît donc pas porter sur les chaînes latérales et celles-ci ne modifient en rien la marche de la réaction.

Orangé II $SO^3Na-C^6H^4-N=N-C^{10}H^6OH\beta$.

Dans le cas de ce colorant, nous devons obtenir de la β.naphtoquinone; or, l'acide hypochloreux agit sur elle et divers auteurs ont obtenu dans cette action des résultats différents, suivant qu'on opère en milieu alcalin ou acide (8).

On peut résumer comme suit les produits qui prennent naissance dans cette réaction :

CO, CO → CO, CO, CHCl, CHCl →

β-Naphtoquinone — Dihydro-β-naphtoquinone dichlorée

CO, CO, CHCl, CHOH → Alcalin → CO, OH, CO ou CO, CO, OH — Hydroxy-naphtoquinone

→ Acide → CO, CO, OH, OH

Dihydroxy-β-naphtoquinone ou isonaphtazarine

On obtient finalement en milieu acide de la dihydroxy-β-naphtoquinone ou *isonaphtazarine*.

(8) BAMBERGER et KITSCHELT, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 134, 888; ZINCKE et SCHARFENBERG, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 409; OSSENBECK, *Lieb. Ann.*, t. 307, p. 12; ZINCKE et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2753.

L'orangé II est précipité partiellement en milieu acide ; malgré cela l'absorption de l'hypochlorite est rapide et la couleur de la solution vire du rouge orangé au jaune clair, pendant que la couleur du précipité en suspension change d'aspect, devient cristallin et rouge vif.

A ce moment, par filtration, la liqueur obtenue contient un diazoïque qui est de l'acide diazosulfanilique et le précipité rouge est fortement oxydant. Le chlore s'absorbe très lentement et il faut plusieurs jours pour en avoir un excès persistant ; ceci doit correspondre à la phase de chloruration de la β.naphtoquinone.

Le précipité rouge séparé par filtration est lavé et séché par lavage à l'alcool, puis à l'éther.

La liqueur éthérée, évaporée, nous a fourni un résidu qui, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, est jaune orangé. Il fond à 84° et le dosage du chlore nous a donné les résultats suivants :

Trouvé : Cl 0/0, 26,55 et 26.40. — Calculé pour $C^{10}H^{6}O^{2}Cl^{2}$2Aq : Cl 0/0, 26,79.

Nous avons identifié ce corps avec la dihydronaphtoquinone dichlorée fondant à 86° $C^{10}H^{6}O^{2}Cl^{2}$,2Aq, produit d'oxydation déjà signalé par Zincke et Schmidt.

Quant au produit restant du lavage à l'alcool et à l'éther, il est constitué par un produit organique rouge enrobant du chlorure de sodium ; nous avons réussi à en séparer de petites quantités par épuisement au toluène bouillant.

Ce produit rouge vif, oxydant, soluble dans les alcalis, fondant à 275° doit être constitué par de l'isonaphtazarine ; la faible quantité isolée n'était pas suffisante pour pouvoir en doser les éléments.

On a donc vraisemblablement :

$SO^3Na-C^6H^4-N=N$
OH
Orangé II

$SO^3-C^6H^4-N=N$
Acide diazosulfanilique

CO
CO
β-Naphtoquinone ?

CO
CO
CHCl
CHCl
Dihydro-β-naphtoquinone dichlorée

CO
CO
OH
OH
Isonaphtazarine

Ponceau cristallisé.
6 R

N=N
OH
SO^3Na
SO^3Na

Le *Ponceau cristallisé 6 R* de Casella a été étudié pour voir l'influence de l'introduction du groupe sulfonique dans le noyau renfermant l'auxochrome et du noyau naphtaléuique dans le copulant. Il a d'autre part l'avantage d'être un produit qu'on peut purifier facilement.

La solution aqueuse acide, traitée comme les produits précédents, vire peu à peu, sous l'influence de l'hypochlorite, à l'orangé, puis au jaune clair. On obtient ainsi, après destruction de l'excès de chlore, une liqueur aqueuse contenant un diazoïque et une quinone.

En décomposant le diazoïque par chauffage en milieu sulfurique pour obtenir le phénol correspondant, la liqueur se trouble; il se sépare un produit goudronneux brun. Celui-ci, lavé, se dissout en majeure partie dans une solution tiède de carbonate de soude; après décoloration au noir et neutralisation, il en précipite un produit blanc rosé fondant à 93°, bouillant à 280°; c'est l'α-naphtol.

La liqueur diazoïque titrée par dégagement de l'azote diazoïque, indique qu'il y a 81 0/0 du diazo d'α-naphtalène formé.

La solution, débarrassée de la partie diazoïque par filtration du naphtol, a été concentrée sous pression réduite.

Par filtration et lavage à chaud des dépôts de chlorure de sodium se faisant au cours de cette concentration, on obtient finalement une liqueur brune, épaisse, saturée de sels minéraux, que nous avons décolorée en partie par ébullition avec le noir animal En additionnant cette liqueur de son volume d'acide chlorhydrique, on précipite la majeure partie du chlorure de sodium et en concentrant dans le vide, on chasse ensuite l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi un liquide sirupeux qui additionné d'alcool, puis d'éther, donne en fractionnant les précipités un produit sulfonique jaune, contenant un peu de chlorure et de sulfate. En redissolvant dans l'eau et recommençant la précipitation on élimine la totalité des chlorures.

Le résidu est formé par un produit jaune, très soluble dans l'eau insoluble dans les solvants organiques, c'est un dérivé sulfonique, non chloré, libérant l'iode de l'iodure de potassium. Ne pouvant éliminer le peu de sulfate de soude qui le souille, nous avons dosé d'une part le soufre minéral, et d'autre part le soufre total.

Nous avons trouvé :

Soufre minéral, 1,12 0/0; soufre total, 17,69.

Le soufre minéral correspond à 5 0/0 de sulfate de soude, il y a donc 95 0/0 de produit sulfonique. D'autre part, nous avons en soufre sulfonique 17,69 — 1,12 = 16,57 0/0. Les 95 0/0 de produit sulfonique correspondent par le calcul pour $C^{10}H^{4}O^{2}(SO^{3}Na)^{2}$ à 16.78 0/0 de soufre.

L'équation de la réaction est donc vraisemblablement :

—N=N— SO^3Na OH SO^3Na → N=N-Cl + CO SO^3Na CO SO^3Na

Ponceau cristallisé — Diazo de α-naphtalène — β-Naphtoquinone-6.8-disulfo

d) Colorants azoïques pour mordants

Nous avons choisi dans cette classe le *jaune anthracène RN* (paranitraniline diazotée sur acide salicylique) dans le but de voir l'influence de l'introduction du groupe nitré dans l'amine diazotée et du groupe carboxyle dans celui de l'auxochrome.

La pureté a été contrôlée en prenant le point de fusion de l'acide libre et nous avons trouvé 253° (9). Par addition d'hypochlorite. la solution acide de jaune anthracène RN se trouble, puis vire peu à peu du jaune orangé au jaune clair en même temps qu'il se sépare un produit brun à odeur fortement quinonique. On obtient ainsi finalement une liqueur jaune et un solide brun clair.

La liqueur présente toutes les propriétés du diazo de paranitraniline; décomposée par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique elle nous a fourni par entraînement à la vapeur d'eau un produit blanc sale, fondant à 83°, que nous avons identifié avec le *p*-nitrochlorobenzène.

Le produit solide quinonique est chloré ; chauffé avec de l'eau il se dissout en partie avec goudronnement et perte d'acide carbonique, perte qui est très nette avec SO^4H^2 à 20 0/0 ; il se dissout dans les solvants usuels, mais nous n'avons pas pu le faire cristalliser directement.

Réduit par l'acide sulfureux, il donne par entraînement à la vapeur d'eau un corps blanc chloré, soluble dans l'eau chaude et les alcalis, précipitable par les acides, fondant à 61-62°.

Chauffé avec l'acide sulfurique, ce produit perd de l'acide carbonique; c'est vraisemblablement une hydroquinone carboxylée et chlorée. Voici les résultats du dosage du chore :

Trouvé : Cl 0/0, 41,9 et 41,7. — Calculé pour $C^6Cl^3O^2CO^2H$: Cl 0/0, 41,48.

On obtient donc probablement comme produit de la réaction d'une part le diazo de la *p*-nitraniline, et d'autre part une quinone *o*-carboxylée et trichlorée :

NO^2-C^6H^4-N=N— (CO^2H, OH) → NO^2-C^6H^4-N=N-Cl + O, Cl, Cl, Cl, CO^2H, O ?

Jaune anthracène RN — *p*-Nitraniline diazotée — Trichloro-*o*-carboxyquinone

(9) Pt de fusion : 250° d'après Grandmougin, Julien, Guisan R G M C, 1908, p. 129.

e) Colorants polyazoïques

Nous avons examiné les produits suivants représentant chaque classe :

a) Dérivés de l'aminoazobenzène diazoté.

Crocéine M : $C^6H^5\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^{10}H^4\langle^{OH}_{(SO^3H)^2}$ (G)

b) Polyazoïques contenant les chromophores et les auxochromes dans le même noyau.

Noir naphtol 12 B $NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^{10}H^2(OH)(NH^2)(SO^3H)^2\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^5$

c) Polyazoïques dérivés des diamiues.

1° de la benzidine :

Aminés : *Rouge Congo*...

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^{10}H^5\langle^{NH^2}_{SO^3Na} \\ | \\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^{10}H^5\langle^{NH^2}_{SO^3Na} \end{array}$$

Phénoliques : *Chrysamine G*

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\langle^{OH}_{SO^2H} \\ | \\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\langle^{OH}_{CO^2H} \end{array}$$

2° du diamidostilbène :

Jaune brillant F ....

$$\begin{array}{l} SO^3Na\text{-}C^6H^3\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4OH \\ \quad | \\ \quad CH \\ \quad \| \\ \quad CH \\ \quad | \\ SO^3Na\text{-}C^6H^3\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4OH \end{array}$$

3° de l'urée :

Jaune solide diamine 3 G.

$$CO\langle\begin{array}{l} NH\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\langle^{OH}_{CO^2H} \\ NH\text{-}C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\langle^{OH}_{CO^2H} \end{array}$$

4° de la pyrazolone :

Tartrazine ....

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad COONa\text{-}C{=\!=}N \\
N{=\!=}N{-\!-}CH \quad N\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3Na \\
| \qquad\qquad\quad CO \\
C^6H^4\text{-}SO^3Na
\end{array}
$$

Polyazoïques dérivés des aminoazoïques diazotés.

Crocéine M. — Nous avons choisi dans cette classe la Crocéine M :

$$C^6H^5\text{-}N=N\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^{10}H^4(OH)(SO^3Na)^2$$

Ce colorant est peu soluble en milieu acide, malgré cela l'absorptìon de l'acide hypochloreux est rapide et on pàsse d'une solution rouge vif à une liqueur jaune d'or.

Celle-ci coutient un diazoïque et une quinone. Traitée en partie par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, ce liquide nous a fourni par épuisement de la partie insoluble de la réaction. à l'alcool chaud, un produit jaune brun, chloré et azoté, fondant à 88° et que nous avons identifié avec l'azobenzène-*p*-chloré. Le dosage du chlore nous a donné :

Trouvé ; Cl 0/0, 16,06. — Calculé pour $C^6H^5\text{-}N=N\text{-}C^6H^4Cl$: Cl 0/0, 16,40.

C'est donc le groupement azoïque le plus près du noyau contenant l'auxochrome qui est attaqué, l'autre résistant.

L'autre portiou de la liqueur, concentrée dans le vide et traitée comme la liqueur provenant du ponceau cristallisé nous a fourni un produit quinonique sulfoné, doué des mêmes propriétés que la β-naphtoquinone-6.8-disulfo que nous avions déjà isolée à partir du *ponceau cristallisé.*

On a donc :

$$C^6H^5\text{-}N=N\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}C^{10}H^4(OH)(SO^3Na)^2 \dashrightarrow$$

Crocéine M

$$C^6H^5\text{-}N=N\text{-}C^6H^4\text{-}N=N\text{-}Cl + C^{10}H^4(CO)^2(SO^3Na)^2$$

Diazo de l'amino azobenzène — β-Naphtoquinone-6.8-disulfo

Polyazoïques ayant les auxochromes et les chromophores dans le même noyau.

Noir Naphtol 12 B.

$$\text{OH NH}^2 \quad C^6H^5\text{-N=N}\ldots\text{(SO}^3\text{Na)}\ldots\text{(SO}^3\text{Na)}\ldots\text{-N=N-}C^6H^4\text{-NO}^2$$

Le noir naphtol 12 B donne une solution aqueuse bleue qui, par addition d'acide chlorhydrique reste bleue, mais devient visqueuse. L'hypochlorite est absorbé très rapidement et la couleur de la solution vire d'abord du bleu verdâtre au violet puis au rouge; à ce moment un échantillon de la liqueur présente par chauffage l'odeur nette des nitrophénols. La liqueur passe ensuite à l'orangé, puis au jaune clair.

On obtient ainsi une liqueur renfermant un diazoïque et un produit oxydant. Celle-ci, traitée par la poudre de cuivre en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, prend une odeur aromatique et en la soumettant à l'entraînement à la vapeur d'eau en fractionnant, on obtient d'abord un liquide puis un produit visqueux qui cristallise à la longue.

La première portion donne par rectification un liquide aromatique incolore, bouillant à 131-132° qui est du chlorobenzène.

Les cristaux essorés donnent par recristallisation dans l'alcool un produit fondant à 82-83° que nous avons identifié avec le chloro-*p*-nitrobenzène.

Donc les deux diazoïques, le diazobenzène et le *p*-nitro-diazobenzène, employés lors de la préparation du noir naphtol-12 B sont régénérés par action de l'acide hypochloreux.

Quant au reste de la molécule c'est-à-dire le noyau de l'acide H, il passe vraisemblablement à l'état de quinone sulfonique. En effet, on retrouve dans la liqueur de l'ammoniaque (sous forme AmCl) qui provient de l'oxydation du groupement NH^2. D'autre part, la liqueur concentrée dans le vide et séparée de la majeure partie du sel qui se dépose, donne un résidu organique sulfonique, brun, fortement oxydant (libère l'iode de l'iodure de potassium, oxyde l'alcool à chaud) mais que nous ne sommes pas parvenus à purifier suffisamment pour en faire l'analyse, à cause de sa facile résinification; on peut toutefois supposer la formation d'une quinone sulfonique. On a probablement la réaction :

$$\underset{\text{Noir naphtol 12 B}}{\text{NH}^2\ \text{OH}\quad C^6H^5\text{-N=N-}\ldots(\text{NaO}^3\text{S})\ldots(\text{SO}^3\text{Na})\ldots\text{-N=N-}C^6H^4\text{NO}^2} \rightarrow C^6H^5\text{N=N-Cl} +$$

$$\text{NO}^2C^6H^4\text{-N=N-Cl} + \text{quinone sulfonique}\quad \text{CO CO}\ \text{CO}\ \text{CO}\ (\text{NaO}^3\text{S})\ldots(\text{SO}^3\text{Na}) \ ?$$

Polyazoïques dérivés des diamines.

a) *De la benzidine.*

Rouge Congo.

$$\begin{array}{l} C^6H^4-N=N-C^{10}H^5\overset{(2)}{<}\begin{array}{l}NH^2\ (1)\\ SO^3Na\ (4)\end{array} \\ | \\ C^6H^4-N=N-C^{10}H^5<\begin{array}{l}NH^2\\ SO^3Na\end{array} \end{array}$$

Le *Rouge Congo* qui est le plus simple des polyazoïques aminés dérivés de la benzidiue, nous a bien donné la réaction générale que nous avons eue jusqu'à présent, mais celle-ci est accompagnée de la formation de produits goudronneux qui en diminue beaucoup le rendement.

D'autre part, le Rouge Congo est un dérivé o-aminoazoïque. Or, nous savons que ces dérivés traités par les oxydants énergiques tels que l'acide chromique ou le perhydrol (10) fournissent, d'ailleurs avec de très mauvais rendements, des N-aryl-naphtotriazols. Ces produits ne sont connus que dans les termes simples et il est fort probable qu'il s'en produit ici; nous n'avous pu jusqu'à présent mettre leur formation en évidence.

La solution de Rouge Congo vire au bleu par addition d'acide minéral en prenant une consistance visqueuse, malgré cela l'absorption du chlore est rapide et on obtient facilement après séparation un précipité noir et une liqueur diazoïque jaune pâle.

Celle-ci a toutes les propriétés du tétrazodiphényle (coloration bleue avec l'acide H, formation de rouge Congo) et nous a donné par action de la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, du *p*-dichlorodiphényle fondant à 147°, que nous avons isolé en épuisant à l'alcool le résidu insoluble dans l'eau.

D'autre part, cette solution, après destruction de l'excès de chlore, a des propriétés oxydantes que l'on peut attribuer à la quinone sulfonique; mais, la majeure partie de celle-ci qui est monosulfo-

$$\begin{array}{l} C^6H^4-N=N-C_{10}H_5(NH^2)(SO^3Na) \\ | \\ C^6H^4-N=N-C_{10}H_5(NH^2)(SO^3Na) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C^6H^4-N=N-Cl \\ | \\ C^6H^4-N=N-Cl \end{array} + C_{10}H_5(CO)(CO)(SO^3Na)$$

Rouge Congo — Tétrazodiphényle — β-Naphtoquinone-4-sulfo

(10) Voir les références citées au début du mémoire MM. Hincke, Charrier et Grippa.

nique a été précipitée par le sel formé au cours de la réaction et se trouve dans le précipité noir déjà signalé. Celui-ci épuisé à l'eau chaude nous a fourni un liquide jaune pâle, oxydant, qui, par concentration et addition de sel, nous a donné un précipité jaune ayant toutes les propriétés de la β-naphtoquinone-4-sulfonique, mais en raison de la faible quantité de produit isolé, nous n'avons pu le purifier suffisamment pour en faire l'analyse.

En résumé, à côté de dérivés triazoliques complexes qui doivent se former, on a la réaction ci-dessus.

Chrysamine K.

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}N{=}\overset{(4)}{N}\text{-}C^6H^3\begin{cases} OH & (1) \\ CO^2H & (2) \end{cases} \\ | \\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \end{array}$$

La chrysamine qui est un colorant peu soluble à froid, est entièrement précipitée de sa solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique, aussi en résulte-t-il que l'absorption de l'acide hypochloreux est très lente, malgré cela on obtient finalement un produit brun clair d'odeur âcre en suspension et un liquide jaune d'or.

Ce liquide contient un diazoïque qui a les mêmes propriétés que celui obtenu à partir du rouge Congo et qui nous a aussi donné du *p*-dichlorodiphényle.

Quant au résidu, lavé à l'eau tiède pour éliminer la chrysamine enrobée, il présente des propriétés analogues à celle de la quinone obtenue à partir du jaune anthracène RN ; en particulier il nous a donné par réduction par l'acide sulfureux et entraînement le même produit blanc phénolique fondant à 62°.

On peut donc écrire :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \\ | \\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^3\begin{cases} OH \\ CO^2H \end{cases} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}Cl \\ | \\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}Cl \end{array} + \text{quinone: } O,\ Cl,\ CO^2H,\ Cl,\ Cl,\ O$$

Chrysamine — Tétrazodiphényle — Trichlorcarboxyquinone

Polyazoïques dérivés du diamidostilbène.

Jaune brillant F.

$$\begin{array}{l} C^6H^3\begin{cases} N{=}N\text{-}C^6H^4OH \\ SO^3Na \end{cases} \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ C^6H^3\begin{cases} SO^3Na \\ N{=}N\text{-}C^6H^4OH \end{cases} \end{array}$$

Le jaune brillant qui est le colorant le plus simple de la famille des colorants dérivant du diamidostilbènedisulfonique est précipité de sa solution aqueuse par addition d'acide chlorhydrique.

Ce précipité de couleur noire absorbe lentement l'acide hypochloreux en se dissolvant lentement et on obtient finalement une liqueur jaune clair et un résidu insoluble.

Séparé par filtration, ce résidu purifié par cristallisation dans l'alcool a été identifié avec le chloranile par son odeur, sa réaction oxydante et sa réduction en tétrachlorohydroquinone fondant à 230°.

Le liquide aqueux nous a fourni par épuisement à la benzine une faible quantité d'un corps oxydant que nous avons identifié avec la benzoquinone.

Enfin, cette solution renfermait encore un diazoïque doué de propriétés analogues au tétrazo du diamidostilbène disulfonique, mais nous n'avons pu à cause de la facile décomposition du produit, isoler le dihydroxystilbène-disulfo, d'ailleurs ce produit préparé à partir du diamidostilbène n'a pu être isolé.

Nous avons donc obtenu avec le jaune brillant, un diazoïque (probablement le dérivé tétrazoïque du diamidostilbène-disulfo de la quinone et du chloranile).

Polyazoïques dérivés de l'urée.

Jaune solide diamine 3 G.

$$CO\begin{cases} NH-C^6H^4-N=N-C^6H^3\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases} \\ NH-C^6H^4-N=N-C^6H^3\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}\end{cases}$$

L'action de l'hypochlorite de soude sur l'urée complexe que constitue le *jaune solide-diamine* 3G de Casella, donne lieu à deux réactions, l'une agissant sur les groupements azoïques l'autre sur la fonction urée.

Sur le groupement azoïque, l'hypochlorite agit comme sur les autres colorants de la même classe en coupant la molécule entre l'azote azoïque et la molécule du copulant qui passe à l'état de quinone le reste de la molécule fournissant un diazoïque.

Sur la fonction urée, l'eau de Javel donne la réaction générale d'Hofmann, il y a dégagement d'acide carbonique et soudure des 2 groupements aminés secondaires avec production d'une fonction hydrazoïque. Celle-ci est oxydée et passe à l'état d'azoïque.

En résumé, on obtient finalement 2 molécules de trichloroquinone carboxylée, de l'acide carbonique et du tétraazo-azobenzène $Cl-N=N-C^6H^4-N=N-C^6H^4-N=N-Cl$.

Le *jaune solide diamine 3G* est peu soluble dans l'eau glacée et totalement insoluble en milieu acide, aussi l'absorption de l'hypochlorite est-elle très lente et la couleur du produit en suspension vire peu à peu du jaune verdâtre au brun très clair, en même temps que l'on constate un dégagement d'acide carbonique.

Quand on a un excès persistant d'hypochlorite, on obtient d'une part un produit brun clair, doué d'une odeur âcre, quinonique, que nous avons identifié par réduction à la quinone carboxylée, composé déjà obtenu à partir du jaune anthracène RN et d'autre part une liqueur jaune contenant un diazoïque.

Celui ci décomposé par la poudre de cuivre en milieu chlorhydrique, fournit par épuisement à l'alcool du résidu solide de l'opération et par plusieurs cristallisations, un produit brun rouge fondant à 183° que nous avons identifié avec le *p*-dichlorazobenzène. Voici le résultat du dosage d'azote :

Trouvé : N 0/0, 28,06. — Calculé pour $C^{12}H^{8}N^{2}Cl^{2}$: N 0.0, 28,28.

Il est donc probable que l'hypochlorite en milieu acide décompose comme suit la molécule de jaune solide diamine 3 G :

O
CO
NH-C^6H^4-N = N- | -C^6H^3 (OH) (CO^2H)
NH-C^6H^4-N = N- | -C^6H^3 (OH) (CO^2H)

Jaune solide d^{ne} 3 G

↓

CO^2
NH-C^6H^4-N = N-Cl   O = C^6Cl^3 (O) (CO^2H)
NH-C^6H^4-N = N-Cl   O = C^6Cl^3 (O) (CO^2H)

↓

N-C^6H^4-N = N-Cl
‖
N-C^6H^4-N = N-Cl
+
O, Cl, Cl, Cl, CO^2H, O (quinone)

Tétrazoïque du diamidoazobenzène

Dérivés de la pyrazolone.

Tartrazine. — Nous avons voulu compléter cette étude en examinant si les azoïques gras dérivés de la pyrazolone fournissaient la même réaction que les azoïques aromatiques et pour cela nous avons examiné l'action de l'hypochlorite de soude sur la tartrazine en milieu acide :

COONa—C═N
NH-N═C   N-C^6H^4-SO^3Na
C^6H^4 CO
SO^3Na

ou

COONa—C═N
N = N——C   N-C^6H^4-SO^3Na
C^6H^4 CO
SO^3Na

Dans ces conditions, vers 0° l'absorption du chlore est rapide mais on n'arrive pas à une décoloration totale. Il y a lieu de remarquer au cours de l'opération un dégagement net d'acide carbonique.

On obtient ainsi une liqueur jaune pâle où nous avons caractérisé la présence de l'acide diazosulfanilique. Cette liqueur traitée par un excès de bisulfite de soude vers 30° se recolore et le produit présente tous les caractéristiques de la tartrazine. Le noyau pyrazolique a donc sans doute résisté à l'oxydation.

Pour le vérifier nous avons préparé la pyrazolone qui constitue la première phase de la préparation de la tartrazine :

```
COONa—C===N
       |   |
       CO  N-C⁶H⁴-SO³Na
        \ /
        CO
```

et avons fait agir sur elle l'acide hypochloreux qui produit un dégagement net d'acide carbonique mais il n'y a ni décoloration, ni dégagement d'azote; il est donc vraisemblable que le noyau pyrazolique résiste.

Nous avons enfin titré le diazoïque formé par dégagement de l'azote diazoïque. Pour cela nous avons opéré sur 0gr,534 de tartrazine pur soit 1/1000 de molécule qui doit libérer théoriquement 22cc,4 d'azote. Nous avons trouvé :

	22°-749		0°-760
Essai 1............	24cc,5	soit	22cc,37
Essai 2............	25 cc.	—	22cc,89

Il est donc fort probable que la réaction ait lieu comme suit :

```
      C===N
N  N-C|H  |N-C⁶H⁴-SO³Na  —>  CO² + SO³Na-C⁶H⁴-N  N-Cl +
|      \ /
C⁶H⁴   CO
|
SO³Na

              CH=N
              |  |
              CO  N-C⁶H⁴-SO³Na
               \ /
               CO
```

CONCLUSIONS

De l'examen méthodique des produits qui prennent naissance dans l'action des hypochlorites sur les colorants précédemment cités nous avons tiré les conclusions suivantes :

a) Les composés azoïques qui ne renferment pas de groupements auxochromes comme l'azobenzène et l'azotoluène résistent à l'action oxydante à froid de l'eau de Javel en milieu acide.

b) Tous les colorants azoïques que nous avons expérimentés, quelle que soit leur condensation ou les substitutions qu'ils renferment, se scindent à la soudure de l'azote du dérivé azoïque la plus rapprochée du noyau renfermant l'auxochrome aminé ou phénolique, en régénérant le dérivé diazoïque initial en même temps qu'il y a oxydation et chloruration du résidu d'amine ou de phéuol. On obtient ainsi des produits de composition variable suivant la nature des substituants de cette amine ou de ce phénol.

c) Dans le cas des aminoazoïqnes, si l'amine copulée est primaire comme avec l'aminoazobeuzène, il se forme de la quinone et du chloranile, mais si l'amine est tertiaire comme dans l'orangé 3, il y a, eu outre, dégagement de l'amine grasse alcoylée. La réaction est moins simple avec la diphénylamine dans le cas de l'orangé 4, l'amine donne naissance à des produits complexes d'oxydation sans formation de quinones, mais avec production d'une petite quantité de diphényle.

Enfin dans le cas d'une métadiamine comme avec la chrysoïdine, on obtient vraisemblablement une quinone aminée ou un dérivé triazolique.

d) Avec les oxyazoïques, le résidu phénolique donne naissance à du chloranile s'il s'agit d'un monophénol comme avec la *tropéoline* γ. Il se forme vraisemblablement une hydroxyquinone chlorée dans le cas d'un diphenol comme avec la *chrysoine*. On obtient une α-naphtoquinone chlorée, si l'oxydation porte sur un résidu d'α-naphtol comme pour l'*orangé I* enfin une dihydroxy-β-naphtoquinone avec l'*orangé II* où le β-naphtol remplace l'α-naphtol de l'orangé I.

Quand le phénol renferme un ou plusieurs groupes sulfoniques, il se forme des quinones sulfoniques (mono ou poly).

e) Les azoïques pour mordants, tels que le *jaune anthracène RN* qui renferme un groupement nitré dans la molécule de l'amine diazotée et un groupement carboxylé dans le phénol copulé, donnent la réaction générale et on obtient le diazoïque de la paranitraniline en même temps qu'une trichloroquinone carboxylée.

f) Les polyazoïques dérivés des aminoazoïques diazotés, régénèrent les diazoïques ayant servi à leur préparation, et les résidus d'amines ou de phénols qui leur sont copulés donnent naissance à des produits d'oxydation analogues à ceux que l'on obtient à partir des monoazoïques.

g) Les polyazoïques tertiaires tels que le *jaune solide diamine 3 G* qui proviennent de la soudure de deux molécules d'azoïques par un résidu d'urée, donnent en même temps que la réaction générale des azoïques, un dégagement de CO^2 et soudure de deux azotes de l'urée; le dérivé tétrazoïque du diamidoazobenzène prend ainsi naissance.

h) Les polyazoïques provenant de diamines se comportent comme les monoazoïques : Il y a régénération du dérivé tétrazoïque de la diamine initiale et formation de produits d'oxydation analogues à ceux que nous avons déjà signalés par les monoazoïques.

i) Les dérivés de la pyrazolone tels que la tartrazine sont scindés en diazoïques et en pyrazolone; cette dernière résiste à l'oxydation.

N° 35. — Action de l'iode en milieu alcalin sur l'acide phénylisocrotonique : quelques nouveaux anhydrides mixtes dérivés de l'acide benzoylacrylique; par E. CATTELAIN.

(19.1.1927.)

A la suite de recherches sur l'action oxydante de l'acide hypoïodeux, M. le Professeur Bougault a présenté les faits suivants :

1° L'acide phénylisocrotonique $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH$, dissous dans une quantité d'alcali strictement nécessaire pour obtenir sa neutralisation, donne, par addition d'iode, une lactone iodée de formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CHI\text{-}CH^2\text{-}\underset{|}{C}O \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;O\text{———————} \end{array}$$

insoluble dans l'eau, caractère commun à la plupart des acides éthyléniques en $\beta.\gamma$ (1).

2° En présence d'un grand excès de carbonate de sodium on n'observe plus de précipité et l'on obtient, au lieu de la lactone iodée, une transformation complète de l'acide phénylisocrotonique en acide benzoylacrylique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$ qui reste dissous à l'état de sel de sodium (2). Cette réaction complexe se réduit à une oxydation et peut s'exprimer par l'équation suivante en ne tenant compte que du produit final :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH + O^2 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H^2O$$

3° Lorsque cette dernière réaction est effectuée en présence d'un grand excès d'un acide organique peu soluble dans l'eau, on obtient, fait absolument inattendu, un anhydride mixte formé par l'acide benzoylacrylique avec l'acide organique mis en réaction (3). C'est ainsi que l'acide benzoïque donne, dans ces conditions, l'anhydride mixte benzoïque-benzoylacrylique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Cette réaction remarquable, qui se produit dans des conditions en apparence si contre-indiquées, a été étudiée par l'auteur avec un certain nombre d'acides organiques : benzoïque, cinnamique, benzoylpropionique, phénylacétique, α-bromo-cinnamique [stable et labile] (4) : on obtient dans tous les cas des anhydrides mixtes dérivés de l'acide benzoylacrylique dont la composition a été établie avec sûreté. L'acide acétique dilué de son volume d'eau produit en particulier le dédoublement de ces anhydrides en libérant, par fixation d'une molécule d'eau, d'une part une molécule

(1) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. **14**, p. 173.
(2) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. **15**, p. 298.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. **15**, p. 304.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1917, t. **21**, p. 90.

d'acide benzoylacrylique, d'autre part une molécule de l'acide organique qui est entré en réaction ; ex. :

$$C^6H^5\text{-CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5 + H^2O$$

Anhydride benzoïque-benzoylacrylique

$$= C^6H^5COOH + C^6H^5\text{-CO-CH=CH-COOH}$$

Acide benzoïque — Acide benzoylacrylique

Sur les indications de M. Bongault, nous avons cherché à préparer un certain nombre d'autres anhydrides mixtes à partir d'acides organiques de structures variées afin d'étudier l'influence de différents groupements fonctionnels, de diverses chaînes latérales ainsi que celle des halogènes introduits dans la chaîne nucléaire. Nous publions ci-dessous une première liste de ces composés nouveaux :

1) $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ P. F. : 103°

Anhydride hydrocinnamique-benzoylacrylique

2) $C^6H^4 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; OCH^3 (4) P. F. : 132°

Anhydride p-méthoxybenzoïque-benzoylacrylique

3) $C^6H^4 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; CH^3 (2) P. F. : 141°

Anhydride o-toluique-benzoylacrylique

4) $C^6H^4 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; CH^3 (3) P. F. : 107°

Anhydride m-toluique-benzoylacrylique

5) $C^6H^4 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; CH^3 (4) P. F. : 127-128°

Anhydride p-toluique-benzoylacrylique

6) $C^6H^3 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; $\langle {O \atop O} \rangle CH^2$ (3) (4) P. F. : 135-136°

Anhydride pipéronylique-benzoylacrylique

7) $C^6H^{10}\text{-CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ P. F. : 103-104°

Anhydride hexahydrobenzoïque-benzoylacrylique

8) $C^6H^4 \langle$ $\text{CO-O-CO-CH=CH-CO-}C^6H^5$ (1) ; $\text{CO-}C^6H^5$ (2) P. F. : 114-115°

Anhydride o-benzoylbenzoïque-benzoylacrylique

9) $C^6H^4 \begin{cases} CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 & (1) \\ Cl & (4) \end{cases}$ P. F. : 122°

Anhydride p-chlorobenzoïque-benzoylacrylique

10) $C^6H^4 \begin{cases} CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 & (1) \\ Br & (3) \end{cases}$ P. F. : 116-117°

Anhydride m-bromobenzoïque-benzoylacrylique

Le mode opératoire qui a été utilisé dans tous les cas est le suivant : Ou fait dissoudre dans 400 cc. d'eau distillée :

	gr
Phénylisocrotonate de sodium..............	1,50
Sel de sodium de l'acide organique........	25
Carbonate de sodium anhydre.............	5

L'oxydation est effectuée par addition de quantités mesurées d'iode eu solution aqueuse à 20 0/0 (iode, 1 gr.; iodure de potassium, 2 gr.; eau distillée, q. s. pour 5 cc.). La liqueur ne tarde pas à se troubler et laisse apparaître le plus souvent un précipité floconneux et cristallin d'anhydride mixte. Cette précipitatiou s'effectue parfois très lentement, les premières portions d'iode précipitant alors presque exclusivement des produits amorphes et résineux. Il convient de faire les additions par petite quantité à la fois (1 cc. environ de la solution au 1/5e) afin d'éviter la formation de lactone iodée, très difficile ensuite à séparer de l'anhydride; il importe néanmoins qu'il y ait toujours un excès d'iode, surtout au début de l'oxydation. Le produit brut (1 gr. 500 environ) est recueilli sur une plaque de Buchner, lavé avec soin à l'eau distillée et desséché dans le vide sulfurique.

La purification, qui nécessite parfois un grand nombre de cristallisations successives, a été obtenue par dissolution du produit brut dans l'alcool absolu à la température de l'ébullition. On peut, mais sans aucun avantage, effectuer la purification par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther.

Tous les anhydrides qui ont été préparés sont incolores, solubles à chaud dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans le même solvant. Ils sont en outre très solubles dans le chloroforme, assez solubles dans le benzène, le toluène, le sulfure de carbone, peu solubles dans l'éther éthylique, insolubles dans l'eau, la ligroïne et l'éther de pétrole.

La production d'anhydride mixte et non celle de la lactone iodée de l'acide phénylisocrotonique peut être immédiatement identifiée par l'examen microscopique, les anhydrides mixtes cristallisent en aiguilles longues et fines groupées en rosette ou en éventail, alors que les cristaux de lactone iodée sont courts et épais. On peut en outre effectuer les réactions suivantes : 1° Chauffé avec quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré l'anhydride mixte est décomposé sans qu'il se produise aucun dégagement d'iode; 2° par ébullition avec de la soude très diluée, l'anhydride mixte est

hydrolysé avec libération d'acide benzoylacrylique qui fixe lui-même une molécule d'eau en libérant de l'acétophénone, cétone à odeur caractéristique rappelant celle du nitrobenzène.

La détermination de ces anhydrides a été obteuue : *a*) en effectuant leur hydrolyse préalable par ébullition avec de l'acide acétique dilué de son volume d'eau, suivaut la méthode indiquée précédemment; *b*) en séparant les deux acides par addition d'acide acétique à leur solution saline, l'acide organique peu soluble dans l'eau précipitaut seul dans ces conditions, ce qui permet de le séparer d'avec l'acide benzoylacrylique; *c*) en utilisant une propriété très curieuse de cet acide : le bisulfite de sodium se combine instantanément avec l'acide benzoylacrylique pour donner un acide sulfoné très stable, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et non décomposable par l'acide chlorhydrique ce qui permet de séparer intégralement les autres acides et partant de les caractériser (Bougault) (5).

Les propriétés suivantes de l'acide benzoylacrylique ont été utilisées pour sa caractérisation après séparation d'avec l'acide organique peu soluble : 1° Hydraté (1 H^2O); il est incolore, peu soluble dans le benzène et fond à 65°; anhydre, il est jaune paille, très soluble dans le benzène et fond à 95-96°.

2° Par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, il se transforme en acide benzoylpropionique $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$ P. F. : 116°) :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H^2 = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

3° L'amalgame de sodium le réduit plus profondément en donnant de l'acide phényl-γ-oxybutyrique $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$ (P. F. : 75°).

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H^2 = C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

4° Par hydrolyse il se dédouble en acétophénone et acide glyoxylique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H^2O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + CHO\text{-}COOH$$

L'acétophénone possède l'odeur caractéristique du nitrobenzène; l'acide glyoxylique réduit l'azotate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, le réactif de Nessler et recolore la fuchsine bisulfitée.

Nous donnons à titre d'indication la technique utilisée pour la caractérisation de l'anhydride mixte anisique-benzoylacrylique :

$$C^6H^4\begin{cases} CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 & (1) \\ OCH^3 & (4) \end{cases} \quad (P.\ M. : 310)$$

(5) *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. 15, p. 299.

On place dans un petit ballon à fond roud de 60 cc. environ :

Anhydride mixte anisique-benzoylacrylique...... $0^{gr},620$
Acide acétique dilué de son volume d'eau........ 30 cc.

On adapte au ballon un réfrigérant ascendant et l'on porte, à l'aide d'une très petite flamme, à l'ébullition que l'on maintient pendant 1/4 d'heure. Le liquide contenant les deux acides libérés est versé dans une petite capsule et évaporé au bain-marie bouillant jusqu'à siccité; on laisse refroidir et l'on délaie le résidu solidifié dans 10 cc. d'eau, après l'avoir séparé des parois de la capsule à l'aide d'une spatule. On effectue la dissolution par addition de :

Solution normale de carbonate neutre de sodium.... 4 cc.

ce qui doit produire la dissolution complète des deux acides et la neutralité absolue du soluté. On ajoute alors :

Acide acétique.............................. Q. S.

L'acide anisique précipite intégralement; on le recueille sur un filtre sans plis et on le lave à l'aide d'une petite quantité d'eau (5 cc.). Le précipité est alors essoré et desséché dans le vide sulfurique. On purifie l'acide anisique par cristallisation dans l'eau bouillante et on le caractérise par son point de fusion (P.F. : 184°).

Le filtrat auquel on réunit les eaux de lavage est additionné de :

Acide chlorhydrique .... Q. S.

On obtient un nouveau précipité constitué par l'acide benzoylacrylique. On le recueille sur un filtre sans plis et on le lave comme précédemment. Finalement le précipité essoré est desséché dans le vide sulfurique pendant 24 heures. On obtient alors un produit jaune soufre constitué par l'acide benzoylacrylique anhydre impur. On le purifie par dissolution dans le benzène bouillant et précipitation par addition au soluté d'une petite quantité d'eau. A cet effet on fait dissoudre au bain-marie bouillant :

Acide benzoylacrylique............. $0^{gr},100$
Benzène.............................. 1 gr. (soit $1^{cc},2$)

On ajoute à la solution jaune :

Eau distillée.......................... 2 gouttes

On agite fortement et l'on obtient immédiatement un précipité blanc cristallin d'acide benzoylacrylique hydraté pur que l'on identifie à l'aide des réactions indiquées précédemment.

En résumé la structure variée des acides mis en œuvre montre bien qu'il s'agit d'une méthode très générale d'obtention d'anhydrides mixtes.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de M. le Prof. Bougault).

N° 36. — Isomérie cis et trans et empêchement stérique. IV (1). Etude des O-isopropylcyclohexanols (2), par MM. G. VAVON et A. CALLIER.

(26.1.1927.)

Poursuivant les recherches commencées par l'un de nous sur l'isomérie cis trans des corps cycliques, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence du radical isopropyle dans le cas des *o*-isopropylcyclohexanols et de leurs éthers. Le radical isopropyle, par suite de sa structure ramiliée, doit apporter un empêchement stérique marqué et rendre les réactions des dérivés cis nettement plus lentes que celles des dérivés trans. C'est en effet ce que montre l'expérience dans les exemples étudiés.

Nous avons préparé l'*o*-isopropylcyclohexanol cis par hydrogénation an noir de platine de l'*o*-isopropylphénol et son isomère trans, soit par hydrogénation de l'*o*-isopropylcyclohexanone à l'aide du sodium et de l'alcool, soit par isomérisation sous l'action de la chalenr du dérivé sodé de l'alcool cis.

L'isopropylphénol lui-même a été obtenu par nitration de l'isopropylbeuzène, réduction du dérivé nitré et diazotation de l'amine.

Nous donnerons successivement les préparations : A) du dérivé nitré ; B) de l'amine et du phénol ; C) de l'alcool cis et de ses éthers ; D) de la cétone ; E) de l'alcool trans et de ses éthers ; F) les vitesses comparées de l'éthérilication des alcools et de la saponilication des éthers.

A. — *Orthonitroisopropylbenzène.*

La nitration de l'isopropylbenzène a été effectuée par Constam et Goldschmidt (3) au moyen du mélange sulfonitrique à la température ordinaire. Ils réduisent par l'étain et l'acide chlorhydrique le mélange des dérivés mononitrés ainsi obtenus, puis font cristalliser l'oxalate et le dérivé acétylé dn mélange d'amines. La majenre partie est constituée par le dérivé para, le dérivé ortho ne s'y trouvant qu'en petite quantité.

Dans le but d'augmenter la proportion du dérivé ortho, nous avons utilisé l'acide nitrique en présence d'anhydride acétique, puis le nitrate d'acétyle, agents indiqués comme favorisant l'obtention du dérivé ortho (4).

1° *Par l'acide nitrique et l'anhydride acétique.* — A 150 gr. d'isopropylbenzène, on ajoute peu à peu un mélange formé de 90 gr.

(1) G. VAVON, *Bull.* 1926 (4), t. 39, p. 666. VAVON et PEIGNIER, *Bull.*, 1926 (4), t. 39, p. 924. VAVON, ANZIANI, HERYNK, *Bull.*, 1926 (4), t. 39, p. 1139.

(2) Les résultats de cette étude ont été exposés à la Société chimique, section de Nancy, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 979. Pour plus de détails voir la thèse d'Université de M. A. Callier, Nancy 1926.

(3) CONSTAM et GOLDSCHMIDT, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1157.

(4) WITT et UTERMANN, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 3901. — A. PICTET et KHOTINSKY, *C. R.*, 1907, t. 144, p. 211.

d'acide nitrique ($d = 1,5$), 110 gr. d'acide acétique et 110 gr. d'anhydride acétique, en refroidissant le ballon sous un courant d'eau. On abandonne à la température ambiante jusqu'au lendemain, puis on chauffe à 45° pendant 6 heures. Après lavage à la soude diluée puis à l'eau, on distille sous vide. On retrouve environ 10 0/0 de carbure inaltéré. Le mélange de dérivés mononitrés est recueilli entre 114 et 127° sous 13 mm.

Le rendement de la nitration est de 90 0/0 environ, compte tenu du carbure récupéré.

Par des rectifications sous vide répétées, on peut séparer le dérivé orthonitré du dérivé para. On obtient ainsi 14 parties de dérivé ortho contre 86 de dérivé para.

2° *Par le nitrate d'acétyle.* — On prépare le nitrate d'acétyle par dissolution de l'anhydride azotique dans son poids d'anhydride acétique ; on le versé par petites portions dans l'isopropylbenzène en maintenant la température au dessous de 30°. Le nitrate d'acétyle est employé en léger excès d'environ 10 0/0.

Le produit de la nitration est abandonné pendant 2 heures à la température ordinaire, lavé à la soude diluée et à l'eau, décanté et rectillé sous vide.

La uitration de 2 kgr. de carbure nous a donné :

500	grammes	de dérivé	orthonitré
1.800	—	—	paranitré

Le rendement de la nitration est douc de 83 0/0 et le mélange obtenu contient 22 0/0 d'ortho pour 78 0/0 de para, soit une proportion d'ortho un peu plus lorte que celle qu'on obtient par nitration à l'acide nitrique dans l'anhydride acétique.

Or dans la nitration du toluène par le nitrate d'acétyle, Pictet a obtenu une proportion de dérivé ortho nitré 10 fois supérieure à celle du dérivé para. Le radical isopropyle semble ainsi entraver la formation du dérivé ortho, sans doute par suite de l'empêchement stérique qu'il apporte à la nitration.

Voici les constantes physiques de ces dérivés nitrés :

Orthonitroisopropylbeuzène : $Eb_9 = 106\text{-}107°$; $n_{12}^D = 1,5286$; $d_{12} = 1,101$.

Paranitroisopropylbenzène : $Eb_{11} = 124\text{-}125°$; $n_{12}^D = 1,5400$; $d_{12} = 1.096$.

Ce sont deux huiles légèrement jaunes que nous n'avons pu faire cristalliser. Le dérivé ortho prend au bout de quelques jours une coloration ambrée. Ces dérivés ne présentant pas des garanties de pureté suffisantes, nous avons achevé la purification au stade amine, par cristallisation des dérivés acétylés correspondants.

B. — *Orthoisopropylaniline et orthoisopropylphénol.*

On réduit le dérivé nitré, dissous daus son poids d'acide acétique, par l'hydrogène en présence de noir de platine.

L'emploi d'un échantillon de 6 gr. de catalyseur nous a permis de réduire 50 gr. de dérivé nitré par jour, en moyenne.

Voici un exemple d'hydrogénation faite sur 50 gr. de produit :

Volume d'hydrogène fixé	0l	10l	20l	21l,6	(H^2 = 24l)
Temps en minutes	0	55	190	325	

Le catalyseur se fatigue peu à peu et le procédé de régénération que nous employons à l'habitude, lavage à l'éther et exposition à l'air, n'est pas suffisant ici.

Il convient de *chauffer le catalyseur à 180°, à l'air, pendant une demi-heure environ* pour lui faire reprendre son activité primitive.

Nous avons ainsi réduit 460 gr. d'orthonitroisopropylbenzène. Le produit d'hydrogénation distillé sous vide passe à 92-94° sous 8 mm. On obtient ainsi 315 gr. d'amine ; le rendement est de 84 0/0.

Cette amine a été purifiée par l'intermédiaire de son dérivé acétylé qui, après cristallisation dans l'alcool aqueux, fond à 71,5-72°, point de fusion donné par Constam et Goldschmidt (3).

L'hydrolyse du dérivé acétylé est effectuée par l'acide chlorhydrique concentré à 100°. 300 gr. d'amine brute ont donné 370 gr. de dérivé acétylé, d'où l'on a régénéré 280 gr. d'amine pure bouillant à 220-221° (corr.) sous 745 mm. et à 92-94° sous 8 mm.

L'*o-Isopropylphénol* a déjà été préparé par Fileti (5), à partir de l'amine et par Béhal et Tiffeneau (6), à partir du pseudoallylanisol.

Nous l'avons préparé par diazotation de l'amine et décomposition du diazoïque : 280 gr. d'amine ont donué 170 gr. de phénol distillant à 90-91° sous 8 mm. et à 212-213° (corr.) sous 745 mm.

C. — *Orthoisopropylcyclohexanol cis.*

Nous avons préparé cet alcool par hydrogénation au noir de platine de l'*o*-isopropylphénol. L'hydrogénation est assez difficile : 4 gr. de platine permettaieut d'hydrogéner seulement 20 gr. de phénol par jour, en solution dans 75 cc. d'acide acétiqne. Voici la marche d'une telle expérience :

Volume d'hydrogène fixé	0l	3l	6l	12l	12l,4
Temps en minutes	0	80	170	450	510

Par rectification sous vide on obtient de l'isopropylcyclohexane et de l'isopropylcyclohexanol ; les poids en sont respectivement d'environ 17 0/0 et 78 0/0 du phénol mis en œuvre. L'*o*-isopropylcyclohexanol brut, provenant de l'hydrogénation, distille à 88-91° sous 12 mm. et fond vers 39°. Après deux cristallisations dans l'alcool aqueux à 85 0/0 il fond à 50-50°,5, point de fusion qui ne change plus par de nouvelles cristallisations.

Analyse. — Subst., 0gr,1771 ; CO^2, 0gr,4906 ; H^2O, 0,208. — Trouvé : C 0/0, 75,55 ; H 0/0, 13,04. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05 ; H 0/0, 12,67

Phtalate acide cis. — Ce phtalate est obtenu par action de l'anhydride phtalique, à froid, sur le dérivé sodé de l'alcool brut, au sein

(5) Fileti, *Gazz. chim. ital.*, 1885, t. 16, p. 114.
(6) Béhal et Tiffeneau, *Bull.*, 1908 (4), t. 3, p. 316.

de l'éther. On le purifie par cristallisation dans un mélange d'une partie de benzène, pour deux parties d'éther de pétrole, puis dans l'alcool ou l'acide acétique aqueux à 60 0/0. Après deux cristallisations dans l'un ou l'autre de ces derniers solvants, on observe pour le phtalate un point de fusion invariable F. 129-130°.

104 gr. d'alcool brut ont donné ainsi 75 gr. de phtalate pur.

Des eaux-mères de cristallisation, nous avons pu retirer 30 gr. de produit pur, après avoir éliminé la majeure partie du phtalate trans par une saponification partielle.

Nous nous sommes assurés que le point de fusion 129-130 ne variait pas après saponification partielle du produit. Ce phtalate fournit par saponification un alcool fondant à 50-50°,5 identique à celui qu'on obtient par cristallisation de l'alcool brut d'hydrogénation au noir de platine.

Poids moléculaire. — 0gr,35 nécessitent 11cc,7 de soude 1,041 *n*. — Trouvé : P. M., 287. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{4}$: 290.

Succinate acide cis. — Cet éther a été préparé à partir de l'alcool cis pur par action directe de l'anhydride succinique : on chauffe poids égaux d'alcool et d'anhydride pendant 20 heures à 125°.

Le succinate formé est dissous dans la soude à 10 0/0 et l'alcool non éthérifié extrait à l'éther. Le succinate acide est précipité par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther.

L'acide succinique en excès, peu soluble dans ce solvant, est essoré. Le solvant chassé, on fait cristalliser le succinate dans l'acide acétique aqueux, l'alcool aqueux, puis dans le mélange benzène, éther de pétrole. Il fond à 61,5-62°.

Poids moléculaire. — 0gr,3223 de substance nécessitent 12cc,85 de soude 1,041 *n*. — Trouvé : P. M., 241. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^{4}$: 242.

Phényluréthane cis. — On la prépare en chauffant des poids égaux d'alcool et d'isocyanate de phényle à 100° pendant 1 heure.

On reprend par l'éther de pétrole, laisse cristalliser et essore. Par une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole on a un produit fondant à 95-95°,5.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,33. V. d'azote, 15cc,9, P. = 733 ; T = 16°. — Trouvé : N 0/0, 5,39. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^{2}N$: N 0/0, 5,36.

D. — *Orthoisopropylcyclohexanone.*

Cette cétone a déjà été obtenue par Bouveault et Chereau (7) en faisant agir la chlorocyclohexanone sur le magnésien d'un halogénure d'isopropyle ($Eb_{10} = 80°$) et par Koetz et Michels (8) à partir de l'isopropylcyclohexanone carbonate d'éthyle ($Eb_{15} = 92°$). Nous l'avons préparée par oxydation de l'alcool correspondant au moyen du mélange sulfochromique : on dissout 29 gr. de bichromate de potassium dans un mélange de 40 gr. d'acide sulfurique et 200 gr. d'eau. On y ajoute 40 gr. de l'alcool brut provenant de l'hydrogéna-

(7) Bouveault et Chereau, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 1086.
(8) Koetz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **350**, p. 213.

tion du phénol. On maintient la température aux environs de 50-55° en refroidissant légèrement. Quand le mélange est revenu à la température ordinaire, la réaction est terminée. On extrait à l'éther et distille. Le rendement en cétone est de 80 0/0.

L'orthoisopropylcyclohexanone ainsi obtenue est un liquide incolore dont l'odeur rappelle la menthe, présentant les constantes suivantes :

Eb_{72-73} = sous 9 mm. ; $n_D^{12} = 1,4585$; $d_{12} = 0,923$.

Analyse. — Subst., 0gr,2272, CO^2, 0,6376 ; H^2O, 0,2386. — Trouvé : C 0/0, 76,54 ; H 0/0, 11,66. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,15 ; H 0/0, 11,43.

Oxime. — Son oxime bout à 118-119° sous 10 mm. Elle est très soluble dans tous les solvants usuels. Cristallisée dans l'éther de pétrole elle fond à 37-39°.

Par hydrogénation au noir de platine en milieu chlorhydrique aqueux elle donne la β-*hydroxylamine* correspondante qui fond à 63-64°. Cette hydroxylamine réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Dosage d'azote de l'hydroxylamine. — Subst., 0gr,178. V. d'azote, 14cc,2. P. = 735. T = 16°. — Trouvé : N 0/0, 9,22. — Calculé pour $C^9H^{19}ON$: N 0/0, 8,92.

Semicarbazone. — La semicarbazone fond vers 180° en se décomposant. Par hydrogénation, au noir de platine en milieux chlorhydrique aqueux, elle donne le chlorhydrate de la semicarbazide correspondante. Cette semicarbazide, après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 178-179°.

Dosage d'azote de la semicarbazide. — Subst., 0gr,139. V. d'azote, 26cc,4. P. = 736. T = 15°. — Trouvé : N 0/0, 21,42. — Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: 21,10.

E. — *Orthoisopropylcyclohexanol trans.*

L'*o*-isopropylcyclohexanone hydrogénée par le sodium et l'alcool absolu à l'ébullition donne un mélange d'alcools riche en isomère *trans.*

On obtient un semblable mélange, en chauffant le dérivé sodé cis brut à 220° pendant 6 heures.

L'alcool *trans*, obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés, est purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide.

Il bout à 86° sous 10 mm. et fond à 63,5-64°.

Analyse. — Subst., 0gr,1570 ; CO^2, 0,4374 ; H^2O, 0,1775. — Trouvé : C 0/0, 75,98 ; H 0/0, 12,56. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05 ; H 0/0, 12,67.

Phtalate acide trans. — Il a été préparé comme son isomère cis.

Un 1er échantillon, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool aqueux, fondait à 99-100°. Un peu de ce produit, encore imprégné d'alcool aqueux, fut abandonné pendant quelques jours. Au bout de ce temps, il donna un nouveau point de fusion 114-115°.

Ce sont là deux formes cristallines du même corps : la solution de phtalate 114-115°, dans le mélange benzène, éther de pétrole, laisse

déposer le phtalate 99-100°, quand on amorce la cristallisation par des germes de cette dernière forme. D'autre part si l'on prend le point de fusion du phtalate 99-100° on constate que le liquide, maintenu à une température légèrement supérieure à 100°, se trouble peu à peu et ne redevient clair qu'à 115°.

Cette dualité de formes cristallines a déjà été constatée sur les phtalates acides du menthol (9) et de l'*o*-cyclohexylcyclohexanol cis (10).

Poids moléculaire. — 0gr,3563 nécessitent 11cc,8 NaOH 1,041 *n*. — Trouvé : P. M., 290. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^4$: 290.

Succinate acide trans. — Il a été préparé et purifié comme son isomère *cis*. Il fond à 84-84°,5,

Poids moléculaire. — 0gr,318 nécessitent 12cc,7 NaOH 1,041 *n*. — Trouvé : P. M., 240. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^4$: 242.

Phénycluréthane trans. — Elle a été préparée et purifiée comme son isomère *cis*. Elle fond à 98-98°,5.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3959. V. d'azote, 19cc,5. P = 732. T = 15°. — Trouvé : N 0/0, 5,52. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^2N$: 5,44.

F. — *Vitesse d'éthérification des o-isopropylcyclohexanols.*

Nous avons comparé les vitesses d'éthérification des *o*-isopropylcyclohexanols *cis* et *trans* par l'acide acétique.

1° A 100°, sans catalyseur; 2° à 39° et 0° en présence d'acide sulfurique.

Voici comment est suivie l'éthérification à 100° : on dissout une molécule d'alcool dans 2 molécules d'acide acétique. On remplit, avec la solution ainsi préparée, un certain nombre d'ampoules qu'on porte rapidement à 100°. Au bout d'intervalles de temps convenables, on mesure le pourcentage d'alcool éthérifié par titrage de l'acide acétique libre. Un titrage effectué sur une ampoule au temps zéro sert de contrôle.

Dans les éthérifications avec catalyseur, on a opéré de même, l'acide acétique employé contenant 1,9 0/0 de SO^4H^2.

Résultats à 100°.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH *n*/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH *n*/10	0/0 éthérifié
0	0,397	30,3	0	0,556	42,4	0
6 h.	0,473	34,5	9	0,338	23,65	16
18	0,450	31	19	0,478	30,95	30
29	0,413	27,15	27	0,449	27,4	40

(9) Pickard et Littlebury, *Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 110.
(10) Vavon, Anziani et Herynk. *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1142.

Résultats à 39°.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH $n/10$	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH $n/10$	0/0 éthérifié
0	0,396	29,25	2	0,510	38,25	4
2 h.......	0,368	27,25	7	0,385	26,9	18
7	0,603	43,3	13	0,411	25,65	37
23	0,346	23,4	23	0,392	20,55	63

Résultats à 0°.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH $n/10$	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH $n/10$	0/0 éthérifié
0	0,406	31,15	0	0,459	34,95	1
68 h......	0,429	32,25	2	0,308	21,7	16
143	0,469	35,25	4	0,406	27,15	25
262	0,398	29,25	8	0,374	23,3	38

La vitesse d'éthérification de l'alcool *trans* est donc notablement plns grande que celle de l'alcool *cis*, *surtout à basse température, et en présence de catalyseur.*

Vitesse de saponification des éthers cis et trans.

Mode opératoire. — L'éther (1/200 de molécule) est dissous dans la soude (1/100 de molécule), le volume total du solvant, eau ou alcool à 75 0/0, étant de 50 cc. On a ainsi une solution décinormale d'éther et de soude libre.

L'essai est ensuite placé dans un thermostat. L'équilibre de température établi, ce qui demande 10 à 15 minutes, on fait un prélèvement de 5 cc. et l'on titre la soude libre avec de l'acide sulfurique $n/20$ en présence de phtaléine. A partir de ce moment, considéré comme temps zéro, une série de prélèvements de 5 cc. permet de connaître le pourcentage d'éther saponifié au bout de divers intervalles de temps.

Résultats. — Ils sont consignés dans les tableaux qui suivent. Dans les différentes colonnes sont portés d'abord les temps écoulés en heures, puis le nombre de cc. d'acide sulfurique $n/20$ nécessaires à la neutralisation de la soude restante, ensuite le 0/0 d'éther saponifié et enfin la constante K de vitesse. Cette constante est calculée

d'après la formule des réactions bimoléculaires $K = \frac{x}{t \times a(a-x)}$ dans laquelle t est exprimé en heures.

A. *Phtalates acides.*

1° Essais à 69° dans l'eau :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	9,1	0		
1h	8,2	10	(1,20)	Moy. : K = 1,35
3	6,7	26	1,31	
6	5,25	42	1,34	
9	4,25	53	1,39	
23	2,35	74	1,37	

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^5 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	9,35	0		
42h	8,05	14	0,041	Moy. : K = 0,039
72	7,45	20	0,038	
144	6,05	35	0,040	
288	4,65	50	0,037	
456	3,7	60	0,036	

Rapport des constantes de vitesse : 34.

2° Essais à 69° dans l'alcool à 75 0/0 :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	8,5	0		
1h1/2	7,05	17	1,61	Moy. : K = 1,65
4 1/2	5,2	39	1,66	
9	3,75	56	1,65	
24	1,9	77	1,70	

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0.........	9,1	0		
24 h	7,7	15	0,083	Moy. : K = 0,089
48	6,4	29	0,096	
72	5,65	38	0,093	
192	3,65	60	0,085	
288	2,7	70	0,090	

Rapport des constantes de vitesse : 18.

B. *Succinates acides.*

1° Essais à 68° dans l'eau :

Succinates trans.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0...........	6,55	0		
1/2 h......	3,4	48	28,3	Moy. : K = 28
1 h..........	2,3	65	28,2	
1 1/2.......	1,75	73	27,9	
2 1/2.......	1,2	82	27,2	

Succinates cis.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0..........	9.35	0		
2 h 1/2......	7,5	20	1,05	Moy. : K = 1,02
4 1/2......	6,55	30	1,02	
17	3,55	62	1,03	
27	2,60	72	1,03	
44	1,85	80	0,99	

Rapport des constantes de vitesse : 28.

2° **Essais à 39° dans l'eau :**

Succinate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	8	0		
1/2h	6,5	19	5,8	Moy. : K = 6
1h	5,4	32	6	
2	4,1	49	5,9	
3 1/2	3	62	5,9	
6	2,05	74	6	
8 1/2	1,5	81	6,3	

Succinate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	9,5	0		
8h	8,5	10,5	0,155	Moy. : K = 0,15
23	7,1	25	0,155	
46	5,8	39	0,146	
72	4,7	50	0,149	
104	3,85	59	0,148	
144	3,2	66	0,144	

Rapport des constantes de vitesse : 40.

3° **Essais à 0° dans l'eau en solution** $n/5$:

Succinate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	18,4	0		
1h1/2	16,3	11	0,46	Moy. : K = 0,46
5	13	29	0,45	
10	10,05	45	0,45	
24	5,9	60	0,48	

Succinate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0	19	0		
70h	17,4	8	0,0069	Moy. : K = 0,0068
143	16	16	0,0069	
238	14,6	23	0,0067	

Rapport des constantes de vitesse : 67.

Les vitesses de saponification sont très différentes pour les isomères cis et trans, l'éther trans étant saponifié dans les conditions optima 67 fois plus vite que l'éther cis.

Cette différence de vitesse varie suivant le solvant et suivant la température. Elle est plus grande dans l'eau que dans l'alcool aqueux et à basse température qu'à température élevée.

En résumé :

1° L'hydrogénation de l'*o*-isopropylphénol ou de l'*o*-isopropylcyclohexanone, par le noir de platine en milieu acétique, donne un mélange d'isopropylcyclohexanols riche en alcool *cis*;

2° L'hydrogénation de l'*o*-isopropylcyclohexanone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en alcool *trans* ;

3° Le dérivé sodé de l'alcool *cis* chauffé à 220° s'isomérise en dérivé *trans* ;

4° L'alcool *cis* s'éthérifie *plus lentement* que l'alcool *trans*, la différence étant plus marquée quand on emploie un catalyseur et que l'on opère à basse température;

5° Le phtalate acide *cis* se saponifie *plus lentement* que son isomère *trans* (rapport des vitesses 18 dans l'alcool à 75 0/0 et à 69°, 34 dans l'eau à 69°) ;

6° Le succinate *cis* se saponifie *plus lentement* que son *isomère trans* (rapport des vitesses dans l'eau : 28 à 68°, 40 à 39°, 67 à 0°).

(Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 37. — Contribution à l'étude des alcoylcyclopentanones et des alcoylcyclohexanones. IIIe Mémoire. Alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone; par MM. A. HALLER et R. CORNUBERT.

(2.1.1927.)

Nous avons déjà eu l'occasion d'indiquer que l'α-méthylcyclohexanone, traitée par l'amidure de sodium puis par un halogénure d'alcoyle, donne naissance aux α-polyalcoylcyclohexanones (1). Dans

(1) Pour la bibliographie, voir notre premier mémoire, *Bull.* [4], 1926, t. 39, . 1621.

le présent mémoire, nous allons étudier avec quelques détails, la méthylation et l'éthylation de cette cétone, en particulier au point de vue de la constitution des corps ainsi formés. Nous dirons ensuite deux mots sur des essais d'isopropylation.

Première partie. — Méthylation.

La méthylation de l'α-méthylcyclohexanone peut être effectuée soit avec de l'iodure, soit avec du sulfate de méthyle. Dans les deux cas la réaction est extrêmement énergique, au moins en ce qui concerne la fixation du deuxième groupe méthyle ; celle du troisième groupe méthyle est encore très aisée, celle du quatrième est nettement plus difficile.

A. — *Diméthylation.*

Cette diméthylation a été conduite de la façon suivante : dans un ballon bien sec, surmonté d'un réfrigérant à reflux, relié à une soupape de mercure, on introduit 500 cc. environ d'éther anhydre, dans lequel on projette 39 gr. d'amidure de sodium finement broyé. Dans une ampoule à robinet, on dispose 112 gr. d'α-méthylcyclohexanone sèche et l'on introduit cette dernière dans le ballon par petites portions, en attendant, avant toute nouvelle addition, que soit apaisée la vive réaction qui se produit; il convient d'agiter fréquemment pour que l'amidure n'ayant pas encore réagi ne se recouvre pas de dérivé sodé et n'échappe à la réaction. Lorsque cette introduction est terminée on lave l'ampoule avec un peu d'éther anhydre et l'on fait bouillir l'éther pendant 2 heures ; ce temps suffit pour chasser, autant que faire se peut, l'ammoniaque restée en solution dans l'éther. On laisse refroidir et l'on introduit dans l'ampoule 140 gr. de sulfate de méthyle (2) dilué de son volume d'éther anhydre; on ajoute alors le sulfate de méthyle par quelques gouttes à la fois, en agitant vigoureusement; la réaction est extrêmement vive; là encore il convient d'attendre, avant de faire une nouvelle addition, qu'ait cessé le reflux d'éther qui se produit. Lorsque le sulfate de méthyle a été complètement ajouté, on fait bouillir pendant deux heures, puis, après refroidissement, on reprend par l'eau avec précaution (on n'entend généralement pas le moindre crissement qui serait dû à l'action de l'eau sur un excès éventuel d'amidure); enfin, pour détruire tout excès de sulfate de méthyle, on ajoute de l'ammoniaque et l'on bat vigoureusement. La solution aqueuse ammoniacale est séparée et épuisée à l'éther ; ce dernier est joint à la solution éthérée principale, puis l'éther global est battu avec de l'acide sulfurique à 10 0/0, enfin, avec du carbonate de soude à 10 0/0; finalement l'éther est séché sur sulfate de sodium et chassé. Le fractionnement sous la pression atmosphérique du résidu ainsi obtenu, donne une portion très importante pesant généralement 115 gr., passant de 160° à 173° et un résidu pesant habituellement 5 gr. Un certain nombre d'opérations semblables ayant été effectuées, les résidus ont été joints et distillés

(2) Soit un petit excès par rapport à une molécule-gramme (126 gr.), avec l'iodure de méthyle (142 gr.), la réaction est également très vive.

sous 21 mm. Presque tout a passé à 68-70° et il n'est resté qu'un très faible résidu ; la réaction de condensation qui accompagne toute opération de cette nature (3) est donc ici imperceptible.

Pour séparer l'α-méthylcyclohexanone n'ayant pas réagi, on bat la portion 160-173° avec du bisulfite de sodium et l'on répète ce traitement jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de combinaison bisulfitique (4).

Le fractionnement du résidu non combiné permet d'isoler 60 gr. de produit passant à 167-168°, soit 170-171° (corr.) à partir de 112 gr. de cétone ; le rendement est donc de 47 0/0. L'analyse de cette substance montre qu'elle représente la diméthylcyclohexanone (trouvé : H 0/0, 11,19 ; C 0/0, 75,80 ; théorie pour $C^8H^{14}O$: H 0/0, 11,10 ; C 0/0, 76,20) ; elle présente les constantes suivantes :

$$Eb_{corr.} = 170\text{-}171° ; \quad d_4^{20,5} = 0,9137 ; \quad n_D^{20,5} = 1,4480 ;$$

R. M. : 36,92 (calc. 37,00)

Ce sont là les constantes des α-diméthylcyclohexanones ; celles de la cétone dissymétrique sont :

$$Eb. = 172°\text{-}172°,5 ; \quad d_4^{20} = 0,9145 ; \quad n_D^{20} = 1,4486 ;$$

R. M. : 36,95 (5)

$$Eb. = 170°,2\text{-}170°,4 ; \quad d_4^{20} = 0,9141 ; \quad n_D^{20} = 1,4474 ;$$

R. M. : 36,86 (6)

celles de la cétone symétrique ont été données dans un précédent mémoire (7), les valeurs moyennes étant :

$$Eb. = 171° ; \quad d_4^{20} = 0,9140 ; \quad n_D^{20} = 1,4479 ; \quad R. M. : 36,9$$

I. — *Détermination de la constitution de cette cétone.*

Quelle est la constitution de cette cétone ? Répond-elle à la formule I qui est celle de l'α.α-diméthylcyclohexanone ou à la formule II qui est celle des α.α'-diméthylcyclohexanones, ou bien encore est-ce un mélange de ces cétones ?

$(CH^3)^2$ — CO (I)

CH^3 — CH^3 — CO (II)

(3) A. HALLER, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199.

(4) Cette opération a toujours été effectuée à la main. L'un de nous montrera dans un prochain mémoire, qu'une agitation mécanique peut modifier une séparation de cette nature, les cétones réagissant lentement pouvant alors intervenir.

(5) AUWERS et LANGE, *Lieb. Ann.*, 1914, t. **401**, p. 303.

(6) MEERWEIN et UNKEL, *Lieb. Ann.*, 1910, t. **376**, p. 152.

(7) *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. **39**, p. 1621. Au tableau inséré dans ce mémoire, il y a lieu d'ajouter un travail de Skita, qui nous avait échappé et qui concerne la trans-2.6-diméthylcyclohexanone, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2234.

Pour répondre à cette question, nous avons utilisé l'action de l'aldéhyde benzoïque et avons été amené à l'étudier sous l'influence de l'éthylate de sodium, du méthylate de sodium et de l'acide chlorhydrique.

Les condensations effectuées sous l'influence de l'éthylate et du méthylate ne nécessitent aucun détail particulier. Elles nous ont permis d'isoler la benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone fondant à 82-82°,5 avec un rendement de 30 0/0 dans le cas de l'éthylate, de 20 0/0 dans le cas du méthylate (analyse, trouvé : H 0/0, 8,60 ; C 0/0, 83,82; théorie pour $C^{15}H^{18}O$: H 0/0, 8,45 ; C 0/0, 84,10). De plus, dans le cas du méthylate, nous avons obtenu 5 centigrammes d'un corps presque insoluble dans l'alcool, fondant à 270° en se décomposant, que nous avons isolé d'une portion distillant à 230-290° sous 30 mm. (8).

Nous ne donnerons de détails que pour la condensation réalisée sous l'influence de l'acide chlorhydrique, cette dernière nous ayant conduit au résultat cherché.

a) *Condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.*

Quatre opérations ont été effectuées d'après le principe suivant : la cétone (1 mol.) a été mélangée à l'aldéhyde (1 mol.) et l'ensemble a été saturé d'acide chlorhydrique sec à la température de — 15°. (Un cinquième essai a été réalisé en utilisant 2 molécules d'aldéhyde pour une de cétone.) Abandonné à lui-même pendant 24 heures, le mélange a pris une couleur rouge (9) et est devenu très visqueux. Le produit ainsi obtenu a été traité à la façon habituelle.

Ces opérations ont donné les résultats suivants :

	Essai n°	I	II	III	IV	V
Cétone mise en œuvre		42gr	40	50	50	50
Fractionnement sous 16 mm.	x-80	»	»	10	7	32
	80-185	1,5	0,5	0,2	0,2	4
	185-210 A	36	35	44	53	47
	210-230 B	7	2	4	1	3
	230-270 C	16	15	14	4	23
	270-y	4	3	5	5	7

Les portions A, B et C ont été reprises par l'alcool. L'examen des portions A a montré qu'elles étaient constituées par de la benzylidènediméthylcyclohexanone fondant à 82-82°,5 et bouillant à 191-

(8) Auwers et Krollpfeiffer, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1226, ayant été amenés à faire cette réaction, ont isolé la benzylidènediméthylcyclohexanone avec un rendement de 24 0/0.

(9) Comme dans le cas de l'α-méthylcyclohexanone, il semble y avoir ici formation d'un chlorhydrate instable de benzylidènediméthylcyclohexanone (voir *Bull.* [4], 1926, t. 39, p. 1639)

192° (corr.) sous 20 mm. et par un liquide visqueux A'. Celui des portions B a montré que ces dernières contiennent encore de la benzylidènediméthylcyclohexanone.

Les portions C se présentent sous la forme d'une matière ayant tout à fait l'aspect de la colophane : couleur, consistance, cassure nette. Ces portions, reprises par l'alcool bouillant, se sont divisées d'une part, en cristaux blancs, d'autre part, en un liquide visqueux C'. Ces cristaux, repris à leur tour par l'alcool bouillant en quantité insuffisante pour une dissolution totale, ont pu être séparés en cristaux fondant, les uns à 119-120° (corr.), les autres à 197-198° (corr.) et bouillant entre 265 et 275° sous 23 mm.

Les proportions suivant lesquelles ces différents corps se sont formés ont varié d'un essai à l'autre (les échantillons de cétone étant différents). Le tableau suivant résume les resultats obtenus (en ramenant tous les essais à 50 gr. de cétone pour faciliter la comparaison) :

Essai n°	I	II	III	IV	V
Benzylidènediméthylcyclohexanone F. 82°	29gr,5	32,5	36	39	35
Rendement en cristaux F. 82°	35 %	38	42	46	41
Produit visqueux A'	18	10	12	14	12
Corps F. 119-120° (corr.)	11,5	2,1	1,7	0,4	4,2
Corps F. 197-198° (corr.)	0,6	4,5	1,0	0,2	4,3
Produit visqueux C'	3,9	13	8,3	4,0	17,1

Nous allons étudier ces différents corps; auparavant nous ajouterons que l'essai V a été réalisé dans le but d'augmenter la quantité des produits fondant à 119-120° et 197-198°; on voit que nous avons surtout augmenté la quantité de produits visqueux engendrés.

1° *Etude du produit fondant à 119-120° (corr.).* — Malgré tous les fractionnements réalisés ce corps ne fondait pas rigoureusement à 117-118°, soit 119-120° (corr.), mais suintait à 115°, fondait à 117-118° en donnant un liquide presque clair à 120°, devenant complètement clair à 123°; il contenait donc une très faible quantité d'une autre substance, évidemment le corps fondant à 197-198° (corr.) (10). L'analyse de ce corps a montré qu'il répond à la formule $C^{21}H^{22}O^2$. (Analyse, trouvé : H 0/0, 7,36, 7,42, 7,53; C 0/0, 82,09, 82,16, 82,29; théorie pour $C^{21}H^{22}O^2$: H 0/0, 7,19; C 0/0, 82,35). Il répond donc à la même formule et présente le même point de fusion que le composé tétrahydropyronique de l'α.methylcyclohexanone. Il y a d'ailleurs identité absolue entre ces deux corps car nous avons pu retrouver, avec ce composé provenant de la dimé-

(10) L'échantillon analysé contenait aussi des traces presque imperceptibles de chlore.

thylcyclohexanone d'alcoylation, les caractères de la combinaison « tétrahydropyronique » de l'α-méthylcyclohexanone.

a) Le poids moléculaire dans le benzène a été trouvé de 295 (théorie 306);

b) Le point de fusion à l'épreuve du mélange a conduit au point de fusion 116-117° au lieu de 117-118° (suintement 113°; liquide totalement clair à 119-120°).

c) Après fusion le corps se prend, par refroidissement, en une masse vitreuse ne retrouvant que lentement l'état cristallin après amorçage.

d) Les cristaux séparés du benzène ont donné comme constantes de fusion : suintement à 92°, fusion à 92°; ces cristaux, obtenus par cristallisation troublée (1), ont répondu à la formule $C^{21}H^{22}O^2$ 1/2 C^6H^6 (trouvé : H 0/0, 7,43, 7,41; C 0/0, 83,61, 83,50; théorie : H 0/0, 7,24; C 0/0, 83,48); obtenue en gros cristaux, la substance a donné des nombres correspondant à la formule $C^{21}H^{22}O^2$, C^6H^6 (trouvé : H 0/0, 7,53; C 0/0, 84,26; théorie : H 0/0, 7,29; C 0/0, 84,37). Ces cristaux engendrés au sein du benzène ont été redissous dans l'alc. et de ce dernier solvant se sont séparés en cristaux suintant à 115°, fondant à 117-118° avec fusion totale à 121°. Abandonnés à l'air libre, ils se sont recouverts, en deux jours, d'une pellicule blanche; ces cristaux ayant été brisés, on a pu voir que le centre était resté intact; au bout de 24 heures, les surfaces nouvellement créées étaient elles-mêmes recouvertes d'une matière pulvérulente blanche; par contre, ces cristaux fondant à 92° se conservent dans un petit flacon bien fermé; à l'ouverture de ce dernier, une odeur de benzène est nettement perceptible.

e) Ce composé fondant à 119-120° (corr.) a fourni une oxime dont le point de fusion a été pris en même temps que celui de l'oxime de la « combinaison tétrahydropyronique » de l'α-méthylcyclohexanone, l'expérience nous ayant montré que la valeur de ce point de fusion dépend nettement de la vitesse de chauffage; simultanément a encore été déterminé le point de fusion d'un mélange des deux échantillons d'oximes. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Oxime		Épreuve du mélange
	de la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthylcyclohexanone	du composé engendré par la diméthylcyclohexanone d'alcoylation	
Suinte à	215°	211	210-212
Fond à	217-219 en jaunissant	212-215 en jaunissant	212-215 en jaunissant
Fusion totale à	219	218	218

(1) Voir *Bulletin* [4e série], 1926, t. 39, p. 1641, note.

Il y a évidemment une légère différence entre les constantes de fusion des deux oximes, mais il ne faut pas oublier que le composé $C^{21}H^{22}O^2$, engendré par la diméthylcyclohexanone d'alcoylation, reste souillé d'une petite quantité du composé fondant à 197-198°.

La diméthylcyclohexanone ainsi isolée et séparée de l'α-méthylcyclohexanone par battage au bisulfite de sodium, contient donc encore une petite quantité de cette cétone.

2° *Etude du produit fondant à 197-198° (corr.)* (12). — Ce produit s'est montré identique à la combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclohexanone (analyse : trouvé : H 0/0, 7,86 ; C 0/0, 82,60; calculé pour $C^{22}H^{24}O^2$: H 0/0, 7,50; C 0/0, 82,50); ce corps, après fusion et refroidissement, s'est pris en une masse vitreuse; le point de fusion à l'épreuve du mélange, n'a pas présenté de différence avec ceux des deux espèces; les solubilités se sont manifestées de la même manière ; quasi-insolubilité dans l'alcool froid, très faible solubilité dans l'alcool bouillant; grande solubilité dans le benzène froid.

La diméthylcyclohexanone obtenue par sodation à l'amidure de sodium et alcoylation subséquente, contient donc une petite quantité de diméthylcyclohexanone symétrique, à côté de quantités importantes de diméthylcyclohexanone dissymétrique.

3° *Etude du corps visqueux A'*. — Les résidus visqueux provenant des 5 essais ont été joints et l'ensemble a été fractionné. Sur 40 gr. de matière brute, 28 ont distillé de 190° à 205° sous 30 mm., principalement de 197° à 198°. Cette portion représente un liquide jaune un peu visqueux. Un nouveau fractionnement a donné 23 gr. de liquide peu visqueux, de couleur jaune citron, passant de 194° à 195° sous 28 mm. L'analyse qualitative a décelé une trace de chlore: l'analyse quantitative a donné les résultats suivants : H 0/0, 8,34, 8,41 ; C 0/0, 83,34, 83,22. La composition de ce corps est donc très voisine de celle de la benzylidènediméthylcyclohexanone. Le produit ayant été abandonné à lui-même pendant quelques jours à la température du laboratoire, puis dans un mélange réfrigérant, il en a été extrait 0gr,3 de cristaux fondant à 81-82°, constitués par conséquent par de la benzylidènediméthylcyclohexanone; il a alors été traité de nouveau par de la soude alcoolique pour éliminer toute trace de chlore et l'on a obtenu finalement 18 gr. d'un liquide jaune passant à 179-180° sous 15 mm., ce qui conduit, en faisant toutes corrections, à un point d'ébullition de 188-189° (corr.) sous 20 mm., contre 192-193° (corr.) sous la même pression pour la combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclohexanone. Une nouvelle analyse a donné : H 0/0, 8,39; C 0/0, 83,41 (théorie pour $C^{15}H^{18}O$: H 0/0, 8,45; C 0/0. 84,10).

La démonstration de la nature du composé fondant à 119-120° (corr.) nous oblige à considérer que ce corps visqueux A' doit contenir aussi une certaine quantité de combinaison benzylidénique de l'α-méthylcyclohexanone (13); dans tous les cas ce produit, amorcé

(12) Dans notre première étude nous avions donné comme point de fusion : 188-190 soit 193-195 (corr.).

(13) Voir *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. 39, p. 1621.

avec un germe de benzylidène-α-méthylcyclohexanone fondant à 60°, n'a pas donné la moindre cristallisation; au contraire, le germe s'est dissous.

4° *Corps visqueux C'*. — Ce corps, abandonné à lui-même, a rapidement déposé des cristaux dont le point de fusion a été trouvé de 117-120°; c'est donc la « combinaison tétrahydropyronique » de l'α.méthylcyclohexanone. La matière visqueuse résiduaire n'a pas été examinée.

b. — *Constitution de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation.*

Les développements précédents montrent donc que la diméthylcyclohexanone d'alcoylation est constituée par un mélange formé de quantités abondantes d'α.α-diméthylcyclohexanone et de petites quantités d'α.α'-diméthylcyclohexanone et d'α-méthylcyclohexanone; nous avons ainsi trouvé une méthode de caractérisation simultanée de ces trois corps. Quelle composition approximative peut-on donner à ce mélange?

Nous avons profité de la mise en œuvre de grandes quantités d'α.méthylcyclohexanone (650 gr.) en vue de la préparation de la tétraméthylcyclohexanone, pour isoler une diméthylcyclohexanone aussi privée que possible de dérivé monométhylé et de point d'ébullition constant. Les 650 gr. d'α.méthylcyclohexanone nous ont donné 696 gr. de produit brut de méthylation dont 642 gr. passant de 160° à 171°. Après épuisement au bisulfite il nous est resté 317 gr. de matière qui, après trois tours de fractionnement, ont donné les portions suivantes :

160-165°	18gr	167,5-168°	30gr
165-167	18	168-170	46
167-167,5	75	170-171	30
167,5	40	Résidu	7

La portion passant à point constant (167°,5) présentait les constantes suivantes : $d\frac{19}{4} = 0{,}9135$ $n_D^{19} = 1{,}4485$.

20 gr. de cette cétone ont été mis à réagir avec de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique en suivant le mode opératoire précédemment établi. Il a été récupéré 3 gr. de cétone et la matière non entraînable à la vapeur s'est divisée sous 27 mm. en les portions suivantes :

187-192°	22gr	220-260°	4gr	au total
192-220	1	Résidu	1	5

La portion 187-192° a donné 17 gr. de cristaux d'α.α-diméthylbenzylidènecyclohexanone. La portion 220-260°, reprise par l'alcool, a

permis d'isoler 3 gr. de cristaux qui, par épuisement à l'alcool bouillant, se sont divisés en les portions suivantes :

Quantité de matière		Suintement	Fusion	Fusion totale
au total 2,6	1gr,2	116°	117-118	128
	0,4	157	160	182
	0,1	172	178	188
	0,9	181	183	190

A partir de ces poids, nous allons calculer approximativement la composition de la cétone examinée, en admettant que l'impureté jaune qui souille toute combinaison benzylidénique est due à la cétone génératrice de cette combinaison benzylidénique et en faisant la même hypothèse pour les combinaisons tétrahydropyroniques. Nous admettrons de plus, comme l'expérience nous l'a montré pour les combinaisons benzylidéniques, que ces impuretés jaunes ont respectivement des compositions sensiblement identiques à celles des combinaisons benzylidéniques ou pyroniques.

Notre cétone contient donc : α-méthylcyclohexanone, αα'-diméthylcyclohexanone, αα-diméthylcyclohexanone.

Nous pouvons considérer que nous avons obtenu 1gr,4 de combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'.diméthylcyclohexanone, ce qui correspond à une quantité de cétone de $1{,}4 \frac{5}{2{,}6} \times 0{,}39$, soit 1 gr. d'αα'-diméthylcyclohexanone.

De plus il a été isolé 17 gr. de cristaux de combinaison benzylidénique de l'αα-diméthylcyclohexanone, les 5 autres grammes de la portion 187-192° devant *a priori* représenter un mélange des combinaisons benzylidéniques de l'α-méthylcyclohexanone et de l'α.α-diméthylcyclohexanone. Ces 17 gr. correspondent à 10gr,2 d'α.α-diméthylcyclohexanone.

Les 17 gr. de cétone entrés en réaction contiennent donc 1 gr. environ d'αα'-diméthylcyclohexanone et 10 gr. au moins d'α.α-diméthylcyclohexanone, c'est-à-dire que la dialcoylation s'est effectuée dissymétriquement pour 90 0/0 au moins.

Le même travail effectué sur 20 gr. de la portion 170-171° nous a conduit à la composition approximative suivante :

αα-Diméthylcyclohexanone	80 0/0 environ
αα'-Diméthylcyclohexanone	20 —
α-Méthylcyclohexanone	faible quantité

On peut donc dire, *très approximativement*, sous réserve des précédentes hypothèses, que la deuxième méthylation s'effectue dissymétriquement pour 85 0/0 et symétriquement pour 15 0/0.

II. — *Préparation d'α.α-diméthylcyclohexanone pure à partir de l'α-diméthylcyclohexanone d'alcoylation.*

La grande richesse de l'α-diméthylcyclohexanone d'alcoylation en α.α-diméthylcyclohexanone nous a fait chercher une méthode d'isolement de cette dernière.

Nous avons tout d'abord tenté une séparation en mettant à profit une observation de Wallach (14) d'après laquelle l'α.α'-diméthylcyclohexanone donne son oxime avec une facilité toute spéciale; cette cétone, d'après cet auteur, précipite encore son oxime par agitation avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, surtout en milieu ammoniacal, tandis que l'oxime de l'α-méthylcyclohexanone ne précipite plus dans ces conditions. Nous avions espéré que l'α.α-diméthylcyclohexanone se comporterait comme son homologue inférieur, mais il n'en a rien été et la séparation n'a pu être effectuée ainsi.

Nous avons ensuite cherché, mais sans réussir, à faire une séparation par cristallisation fractionnée de l'oxime de la cétone d'alcoylation.

Un résultat a enfin été acquis en faisant une séparation des semicarbazones par cristallisation fractionnée. 30 gr. de cétone ont été convertis en semicarbazone; cette semicarbazone brute, après essorage, a été mise en suspension dans une petite quantité d'éther et l'insoluble a été dissous dans le minimum d'alcool bouillant. On a obtenu, au sein de l'alcool, une série de dépôts présentant les constantes suivantes :

Dépôt numéro	Quantité de matière	F	$F_{corr.}$
1.............	16	190°	196
2.............	3	184	
3.............	3	178	
4.............	3	173-174	
5.............	3	170-171	

La première fraction. qui présente le point de fusion de la semicarbazone de l'α.α-diméthylcyclohexanone a alors été hydrolysée et il a été ainsi obtenu 9 gr. de cétone bouillant à 171-171°,5 (corr.) sous 753 mm. Cette cétone a engendré une oxime fondant à 93°,5-94° (corr.) [celle de l'une des cétones symétriques fond à 119° (corr.)]. Nous avons alors cherché la cétone symétrique dans la cétone ainsi obtenue. 7 gr. de matière ont été mélangés à 6 gr. d'aldéhyde et l'ensemble a été saturé d'acide chlorhydrique à —15°. Après le traitement habituel, nous avons obtenu un produit non entraînable

(14) *Lieb. Ann.*, 1912, t. 397, p. 200.

à la vapeur qui, sous 27 mm., a conduit aux portions suivantes :

185-190°	9gr,5	Résidu brun	0gr,4

La portion 185-190 s'est immédiatement prise en masse et a donné la combinaison benzylidénique attendue. Le résidu brun, repris par l'alcool, n'a pas laissé le moindre insoluble. Il en a été extrait assez péniblement 0gr,2 d'une matière de couleur bistre clair suintant à 64 et fondant à 70-75°. C'est évidemment la combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclohexanone (F. 82°).

Dans la cétone ainsi obtenue il n'a donc pas été possible de déceler d'α.α'-diméthylcyclohexanone.

Pour nous assurer encore de la pureté de notre cétone régénérée de la première portion du fractionnement de la semicarbazone, nous avons cherché à reproduire l'oxime de l'α.α-diméthylcyclohexanone. Pour nous procurer la cétone nécessaire, nous nous sommes adressés à la combinaison benzylidénique de l'α.α-diméthylcyclohexanone en mettant à profit une observation de Martine (15). A cet effet, 15 gr. de combinaison benzylidénique ont été chauffés au bain-marie pendant une heure avec 40 gr. de potasse dissous dans 80 cc. d'alcool ordinaire; la solution est devenue rapidement noir verdâtre, puis bleu très foncé; on a précipité par l'eau et épuisé à l'éther, ce dernier étant ensuite battu à l'acide sulfurique, puis au carbonate de soude à 10 0/0, enfin desséché au sulfate de sodium. On a ainsi obtenu 3 gr. de matière passant de 70 à 120° sons 38 mm. et des produits de point d'ébullition plus élevé. La portion 70-120 a été redistillée ; le cœur, soit 2 gr., passant autour du point d'ébullition de la cétone cherchée dont elle présentait l'odeur, a été identifiée avec l'α.α-diméthylcyclohexanone par la préparation de sa combinaison benzylidénique fondant à 82° (corr.). L'oxime de cette cétone a alors été préparée et s'est présentée en tables, fondant à 93°,5-94° (corr.) d'aspect absolument identique à celui de l'oxime dont nous poursuivions la caractérisation.

Le fractionnement de la semicarbazone de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation nous a donc fourni une portion qui, par hydrolyse, a engendré une cétone dans laquelle nous n'avons pu déceler que l'α.α-diméthylcyclohexanone (16).

B. — *Triméthylation.*

Le traitement de la diméthylcyclohexanone au sein de l'éther, par l'amidure de sodium et l'iodure ou le sulfate de méthyle, engendre encore assez facilement des produits plus méthylés; l'amidure agit encore à froid, mais il est bon de chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition de l'éther, le sulfate ou l'iodure agissent vivement à froid. Le fractionnement de ces produits conduit après trois tours de

(15) *Ann Chim. Phys.* (8), 1904, t. 3, p. 49.

(16) L'an de nous aura incessamment l'occasion de vérifier la pureté de cette α.α-diméthylcyclohexanone sur une plus grande quantité de matière.

distillation à une portion passant à 178-179° (corr.) sous 755 mm., dont l'analyse a donné des nombres correspondant à une triméthylcyclohexanone (trouvé : H 0/0, 11,49; C 0/0, 76,93; théorie pour $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11.40; C 0/0, 77,10. Ce produit, liquide d'odeur camphrée, présentait les constantes suivantes que nous ne donnons qu'à titre d'indication : $d_4^{18} = 0,9043$, $n_D^{18} = 1,4493$ (17).

C. — *Tétraméthylation.*

Le traitement de mélanges de di- et de triméthylcyclohexanones, au sein de l'éther, par l'amidure de sodium et l'iodure ou le sulfate de méthyle, conduit à la tétraméthylcyclohexanone; mais l'opération est bien moins aisée que les précédentes. L'amidure ne réagit en effet plus à froid, et il faut faire bouillir l'éther pendant plusieurs heures pour voir le dégagement d'ammoniaque devenir très faible; le sulfate réagit très vivement à froid, l'iodure bien moins énergiquement. Nous ne parlerons ici que de la méthylation au sulfate, mais la physionomie générale de l'opération est la même quand on utilise l'iodure. Une méthylation au sulfate doit être terminée par un battage à l'ammoniaque dans le but d'éliminer toute trace de sulfate de méthyle dont le point d'ébullition est à quelques degrés près celui de la tétraméthylcyclohexanone. Pour faciliter cette méthylation ultime nous n'avons pas tardé à abandonner l'éther et à opérer au sein du benzène.

Il a été effectué, en particulier, deux essais portant chacun sur 130 gr. de cétone passant de 163 à 180° (amidure 40 gr., sulfate de méthyle, 126 gr.); ces 130 gr. de matière ont fourni les portions suivantes : 170-180°, 105 gr.; 180-188°, 17 gr.; résidu, 7 gr. Les portions 170-180° ont été traitées de nouveau par l'amidure et le sulfate de méthyle: trois reprises successives ont été nécessaires pour n'avoir qu'une faible portion de tête. Finalement on a ainsi obtenu :

170-180°.......	26gr	180-188°.....	171gr	Résidus.......	50gr

Ces résidus ont été redistillés sous 17 mm. et ont conduit aux portions suivantes :

100-130°..................	10gr	160-200° (surtout 180-185).	16gr
130-160	9	Résidu..................	12

Le produit passant de 160 à 200° contient de l'azote, il a une odeur faible mais peu agréable et représente *a priori* un produit d'attaque de la tétraméthylcyclohexanone par l'amidure de sodium (18).

(17) L'un de nous reviendra bientôt sur la préparation de cette cétone à l'état de pureté.

(18) Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Purification de la tétraméthylcyclohexanone brute.

La portion passant de 180 à 188° sous la pression atmosphérique constitue la tétraméthylcyclohexanone brute. Elle se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, un peu trouble, d'odeur désagréable. Pour éliminer cette dernière, ces 171 gr. de matière ont été battus avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 qui s'est coloré en jaune. Cette solution sulfurique a été épuisée à l'éther, puis rendue alcaline; un produit plus léger que l'eau s'est rassemblé présentant une odeur terreuse très désagréable; il doit s'agir d'un autre produit d'attaque de la tétraméthylcyclohexanone par l'amidure de sodium.

La tétraméthylcyclohexanone ainsi purifiée a été alors fractionnée; la portion bouillant à 185-186° sous 770 mm. (ou 100° sous 57 mm,) a constitué le dérivé tétraméthylé (trouvé : H 0/0, 11,92; C 0/0, 77,64. Théorie pour $C^{10}H^{18}O$: H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92). Ce produit présentait les constantes suivantes :

$$d_4^{17,5} = 0,8936; \quad n_D^{18} = 1,4470;$$

R. M. trouvé : 46,16; calc. : 46,19 (19)

$$d_4^{24} = 0,8885; \quad n_D^{24} = 1,4446;$$

R. M. trouvé : 46,16; calc. : 46,19 (20)

Son odeur rappelle à la fois celle du camphre et de la menthe.

2e Partie. — Ethylation.

Ainsi que l'un de nous a eu l'occasion de l'indiquer (21), la préparation des dérivés éthylés de l'α-méthylcyclohexanone est chose facile; la cétone étant dissoute dans l'éther, l'amidure de sodium agit très vivement à froid comme nous l'avons dit à propos de la méthylation, mais l'iodure d'éthyle n'agit qu'à chaud. On obtient ainsi, tout d'abord, un mélange riche en dérivé monoéthylé contenant aussi du dérivé diéthylé; une nouvelle éthylation donne un mélange de cétones di- et triéthylées. Des distillations fractionnées permettent de séparer ces cétones.

Une question cependant se pose; quelle est la constitution du dérivé monoéthylé? Pour y répondre nous avons de nouveau préparé une certaine quantité de cette cétone en substituant toutefois le bromure à l'iodure d'éthyle. 200 gr. d'α-méthylcyclohexanone nous ont donné 238 gr. de produit brut d'où nous avons extrait, en trois fractionnements, 45 gr. d'α-méthyléthylcyclohexanone passant à 190-193 sous la pression atmosphérique (après élimination de l'α-méthylcyclohexanone inaltérée au bisulfite de sodium).

(19) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1199.
(20) R. Cornubert, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 16, p. 220. Nous reviendrons incessamment sur la préparation de cette cétone à l'état de pureté.
(21) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 179.

Constitution de la méthyléthylcyclohexanone d'alcoylation.

Ces 45 gr. de cétone (1 mol.) ont été mélangés à 34 gr. d'aldéhyde benzoïque (1 mol.); ce mélange a été saturé à — 15° par de l'acide chlorhydrique sec, puis abandonné à lui-même pendant 48 heures à la température du laboratoire. Au bout de ce temps le mélange avait tout à fait l'aspect du brome quant à la couleur, mais sa viscosité était nettement plus considérable. Le produit ainsi obtenu a été traité comme il a déjà été indiqué (carbonate de sodium, soude, fractionnement). Finalement, sous 16 mm., nous avons obtenu les portions suivantes :

60-120°	7gr	210-230°	6gr
120-180	3	230-270	12
180-210	42	270-y	4

De la portion 60-120 nous avons pu séparer 4 gr. de cétone inaltérée en éliminant l'aldéhyde benzoïque au bisulfite.

1° *Etude de la portion 180-210.* — Cette fraction, qui passe presque uniquement à 193-195°, a été divisée sous 16 mm., en les portions suivantes :

150-188°	2gr	194-195°	7gr
188-193	4	195-200	5
193-194	22	Résidu noir........	2

La portion principale 193-194, formant un liquide jaune, contenait une petite quantité de chlore qui a été enlevée par de la soude alcoolique à 5 0/0. Après ce traitement le produit s'est pris en masse; les portions 194-195 et 195-200 se sont solidifiées par simple transvasement, la portion 188-193 spontanément. L'ensemble de ces quatre portions à été mis à cristalliser dans l'alcool éthylique et il a été isolé :

20 gr. d'un corps fondant à 78-78°,5 (corr.)
1gr,5 du même corps fondant à 76-77°
2gr,5 du même corps fondant à 75-77°

et 14 gr. d'un résidu liquide. L'analyse des cristaux fondant à 78-78°,5 (corr.) a montré qu'on se trouvait en présence de la combinaison benzylidénique de l'α.α-méthyléthylcyclohexanone (trouvé : H 0/0, 9,06; C 0/0, 84,32. — Théorie pour $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,75; C 0/0, 84,21).

Le résidu liquide, abandonné à lui-même pendant 5 jours, a rapidement déposé des cristaux. Au bout de ce temps la quantité de cristaux formés ne paraissant plus augmenter, on a séparé ces derniers dont il a été trouvé 5 gr. fondant à 75-78°; ils sont donc constitués par le corps précédent. Un résidu liquide pesant 8 gr., a ainsi été obtenu. Un essai qualitatif ayant montré qu'il contenait du chlore en quantité relativement importante, nous l'avons traité

par 2 gr. de soude dissous dans 50 cc. d'alcool méthylique en chauffant pendant 15 minutes au voisinage du point d'ébullition de l'alcool. Le traitement habituel a fait récupérer, après fractionnement, une portion de 3 gr. d'un liquide jaune un peu visqueux, contenant encore une trace de chlore, dont l'analyse a conduit aux nombres suivants : Trouvé : H 0/0, 8,59; C 0/0, 83,40. — Théorie pour $C^{16}H^{20}O$: H 0/0, 8,75 ; C 0/0, 84,21. Ce liquide distillait à 198-200° sous 21 mm. (corr.) tandis que le corps solide distillait à 196-198° (corr.) sous la même pression.

2° *Etude des portions 120-180 et 210-230.* — Ces deux portions, amorcées avec des cristaux de combinaison benzylidénique fondant à 78-78°,5 (corr.), nous ont donné respectivement 1 et 4 gr. de ce produit.

3° *Etude de la portion 230-270°.* — Cette portion constitue un liquide jaune excessivement visqueux ; à l'ébullition, 50 cc. d'alcool ont laissé un résidu insoluble, cristallin, parfaitement blanc, pesant 6 gr. Ces cristaux commençaient à fondre à 140°, la fusion réelle étant à 142-143°, le liquide n'étant complètement clair qu'à 147°. Ce résidu a alors été traité à plusieurs reprises par des quantités insuffisantes d'alcool bouillant, ce qui a permis d'isoler trois portions fondant respectivement à 137-139° (0gr,2), 141-145° (0gr,05), 148-150° (corr.) (5gr,5). Cette dernière fraction, à l'analyse qualitative, a révélé une très faible quantité de chlore. Ces cristaux ont alors été repris par la soude alcoolique très diluée à froid, puis soumis à une nouvelle série d'épuisements fractionnés à l'alcool bouillant jusqu'à ce que l'extrait alcoolique laisse déposer des cristaux présentant exactement les constantes de fusion du résidu insoluble ; ce résultat a d'ailleurs été très rapidement atteint. Le résidu ne contenait alors plus que des traces de chlore ; il fondait à 147°, soit 150° (corr.) et a donné, à l'analyse, des nombres correspondant à ceux d'une combinaison tétrahydropyronique de l'$\alpha\alpha'$-méthyléthylcyclohexanone. Trouvé ; H 0/0, 8,05 ; C 0/0 82,57. — Théorie $C^{23}H^{26}O^2$: H 0/0, 7,78 ; C 0/0, 82,63.

La détermination du poids moléculaire de cette « combinaison tétrahydropyronique » a conduit au nombre 326 pour une théorie de 334 (mat. 0,2958, benzène 1358, Δt : 0°,33).

Ce corps, par fusion et refroidissement, s'est transformé en une masse vitreuse ne présentant pas la moindre tendance à la cristallisation ; cependant, par introduction d'un germe, cette dernière se poursuit lentement.

Nous n'avons pas obtenu de combinaison benzénique avec cette combinaison tétrahydropyronique ; nous avons à plusieurs reprises déterminé le point de fusion du corps sortant du benzène et l'avons trouvé identique à celui de la matière obtenue au sein de l'alcool ; dans deux essais cependant, essais effectués comparativement avec le corps ayant cristallisé dans l'alcool, la matière provenant du benzène a fondu à 145 au lieu de 147. Une certaine quantité de substance provenant du benzène, abandonnée à elle-même dans un verre de montre, n'a pas perdu la moindre fraction de son poids en six jours.

Ce corps fondant à 150° (corr.) est donc la « combinaison tétra-

hydropyronique » de l'α.α'-méthyléthylcyclohexanone, corps blanc très peu soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'alcool froid, très soluble dans le benzène froid. Nous avons indiqué précédemment, que les 12 gr. de la portion 230-270° avaient été repris par 50 cc. d'alcool bouillant, ce qui avait laissé un insoluble pesant 6 gr. Cette solution alcoolique, après concentration, a abandonné par cristallisation 0gr,5 d'un corps blanc qui a présenté les caractéristiques suivantes : suintement 115°, fusion réelle 119, fusion totale 122. Ce corps n'est autre chose que la combinaison tétrahydropyronique de l'α-méthylcyclohexanone. Ainsi, tout comme dans le cas de la diméthylcyclohexanone, le fractionnement et l'action du bisulfite de sodium n'ont pu éliminer totalement la cétone employée comme matière première; toutefois nous en trouvons moins que dans le cas de la diméthylcyclohexanone ; cela se conçoit à priori lorsqu'on compare les points d'ébullition de ces trois corps (22): α-méthylcyclohexanone 165° (c.); α.α-diméthylcyclohexanone 171° (c.); α.α-méthyléthylcyclohexanone. 194-196° (c).

Composition approximative de l'α-méthyléthylcyclohexanone d'alcoylation. — La méthyléthylcyclohexanone d'alcoylation, après battage au bisulfite, est donc un mélange de cétone dialcoylée dissymétriquement et d'un peu de cétone dialcoylée symétriquement, souillé encore d'une faible quantité d'α-méthylcyclohexanone [non éliminée par le bisulfite. Si l'on tient compte de l'importance relative et de la nature des différentes portions provenant du produit d'action de l'aldéhyde benzoïque sur 41 gr. d'α-méthylcyclohexanone, puisque 4 gr. de cétone ont été récupérés, et en renouvelant les réserves faites à propos de la diméthylcyclohexanone d'alcoylation, on trouve que cette cétone a, approximativement, la composition suivante :

αα-Méthyléthylcyclohexanone..........	83 0/0
α-Méthyl-α'-éthylcyclohexanone	16
α-Méthylcyclohexanone	1

L'éthylation se fait donc avant tout dissymétriquement, environ pour 85 0/0.

3e Partie. — Isopropylation.

Les résultats obtenus dans la méthylation et l'éthylation de l'α-méthylcyclohexanone, nous ont incités à essayer l'isopropylation. A l'opposé des deux précédentes alcoylations, l'isopropylation s'est révélée comme une opération très difficile.

Des essais effectués tout d'abord au sein de l'éther, puis au sein du benzène, en traitant l'α-méthylcyclohexanone sodée par l'iodure d'isopropyle, nous ont conduits aux résultats suivants : récupération d'une partie de l'iodure d'isopropyle, récupération de la majeure partie de la cétone non modifiée, obtention d'une faible

(22) L'un de nous montrera qu'on ne peut plus déceler d'α-méthylcyclohexanone dans la méthylallylcyclohexanone d'alcoylation. La différence des points d'ébullition est ici de 40°.

quantité de produits de condensation (12 0/0 au sein de l'éther, 14 0/0 au sein du benzène).

L'opération a alors été reprise au sein du xylène. La sodation de la cétone (40 gr.) a été effectuée comme il a été indiqué précédemment ; puis l'iodure d'isopropyle a été introduit. Il n'a pas réagi à froid et le mélange en réaction a été porté à l'ébullition pendant 16 heures. Ici encore on a retrouvé la majeure partie de la cétone initiale et l'on a isolé 2 gr. d'un corps à odeur de menthe passant entre 202 et 206° (non corr.) sous la pression atmosphérique. L'analyse a donné les nombres suivants : Trouvé : H 0/0, 11,50 : C 0/0, 79,17. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$. — H 0/0, 11,70 ; C 0/0 77,90 ; l'échantillon analysé contenait donc un peu de xylène (H 0/0, 9,40 ; C 0/0, 90,60).

Des essais en tube scellé ont donné des résultats encore moins intéressants.

4e Partie. — Action de l'amidure de sodium sur la tétraméthylcyclohexanone.

La précédente étude relative à la tétraméthylcyclohexanone nous a montré qu'à côté de cette cétone, on trouve des corps qui doivent représenter des produits d'action de l'amidure de sodium sur cette cyclanone.

Cette réaction, qui revêt un intérêt tout particulier du fait des résultats obtenus dans l'action de l'amidure de sodium sur les tétralcoylcyclopentanones (23), a été examinée par nous à plusieurs reprises sans qu'un résultat précis ait pu être atteint jusqu'à présent. Dans l'état actuel de ces recherches, les meilleurs résultats ont été obtenus, non pas en tube scellé, mais en opérant au sein du xylène ; ces opérations nous ont fourni deux liquides azotés, l'un soluble dans l'acide sulfurique, d'odeur terreuse très désagréable, bouillant à 85-86° sous 24 mm. (point d'ébullition acquis en déterminant la température de la vapeur dans une ébullition au reflux car il n'en a été encore isolé qu'un gramme), l'autre insoluble dans l'acide sulfurique, d'odeur faible, bouillant aux environs de 180° sous 17 mm. Enfin, dans deux essais, nous avons pu isoler une petite quantité de deux corps cristallisés azotés fondant respectivement à 120 et 146°.

Aucun de ces points de fusion ou d'ébullition ne peut être considéré comme une constante définitivement acquise, car aucun de ces produits n'a encore été obtenu à l'état de pureté. Pour le corps fondant à 146°, une analyse sur un échantillon encore légèrement jaune a donné des nombres qui ne s'éloignent pas trop de ceux correspondant à une amide qui proviendrait de la rupture du noyau. Trouvé : H 0/0, 11,88 ; C 0/0, 70,92. — Théorie pour $C^{10}H^{21}ON$: H 0/0, 12,28 ; C 0/0, 70,02. Cette étude est poursuivie.

(23) *Fenchone*, Semmler, *D. ch. G.*, t. 39, p. 2577 (1906) ; *fluorénone*, A. Haller et A. Bauer, *Ann. Chim.* (8), t. 16, p. 149 (1909) ; *dialcoylindanones*, A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, t. 150, p. 1472 (1910). *Ann. Chim.* (9), t. 16 ; p. 344 (1921) ; *dialcoylcamphres*, A. Haller et E. Bauer, *Ann. Chim.* (9), t. 8, p. 117 (1917) ; (9), t. 9, p. 189 (1918) ; *tétralcoylcyclopentanones*, A. Haller et Cornubert, *C. R.*, t. 158, p. 298, 1616, 1739 (1914).

N° 38. — Stabilisation du noyau camphénique par substitution carboxylique; par Gilbert LANGLOIS.

(12.1.1927.)

H. Meerwein et K. Van Emster (1) ont montré que l'acide chlorhydrique se fixe à froid sur le camphène (I) dans des conditions déterminées en donnant comme premier terme de l'addition un chlorhydrate normal non transposé, fondant à 125-127° (II).

(I) CH; H^2C; CH^2; C; CH^3; CH^3; H^2C; CH; C; CH^2 — HCl ⟶ (II) CH; H^2C; CH^2; C; CH^3; CH^3; H^2C; CH; C; CH^3; Cl ⟶

(III) CH; H^2C; CH^2; C; CH^3; CH^3; H^2C; CHCl; C; CH^3

Ce chlorhydrate est très instable et tend vers une forme stable par transposition. Cette forme stable (III) est le chlorhydrate de camphène fusible à 158° et connu de longue date. C'est ce chlorhydrate stable qu'on obtient lorsqu'on sature sans autre précaution, le camphène par HCl sec.

Nous avons établi (*Ann. de Chim.* (9), t. **12**, p. 193-264 et 265-363) que le noyau camphénique était stabilisé contre la transposition camphorique sous l'influence de certains substituants. Dans le présent travail, nous étudierons l'influence de la substitution carboxylique sur la transposition camphène ⟶ camphre. L'acide camphénylidène-acétique, fusible à 125°, fixe les hydracides (HCl, HBr, HI) et se lactonise en gardant la structure camphénique. Les composés hydrohalogénés obtenus, sont assez instables en présence de l'air humide et leur point de fusion rétrograde avec le temps vers celui de l'acide générateur par perte d'hydracide. L'acide hydroiodé est excessivement instable.

Ces acides hydrohalogénés sont des produits normaux d'addition que nous pouvons considérer comme les chlorhydrates, bromhy-

(1) *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1815-1828 et 1922, t. 55.

drates, iodhydrates de camphène β-carboxylés :

Chlorhydrate de Meerwein: CH; H^2C, CH^2; C(CH^3)(CH^3); H^2C, CH; C; CH^3 Cl → CH; H^2C, CH^2; C(CH^3)(CH^3); H^2C, CH; C; CH^2 Cl; COOH dérivé carboxylé

Nous avons trouvé, quelles que soient les conditions de l'hydrohalogénation, que les composés obtenus sont de constitution normale, et ne se laissent pas transposer. Tandis que le chlorhydrate de Meerwein est très difficile à préparer à l'état pur, n'est stable qu'à basse température et passe à la forme camphorique très rapidement, soit seul, soit sous l'influence des catalyseurs (dont l'acide chlorhydrique) son dérivé carboxylé, au contraire, n'est plus transposable. L'halogène ou le carbone qui le supporte a passé d'une faible à une forte capacité affinitaire, si bien que l'halogène est éliminable.

Très vraisemblablement dans le chlorhydrate de Meerwein le carbone tertiaire porteur de l'halogène est d'une faible capacité affinitaire, par suite de la présence d'un méthyle; mais lorsque ce méthyle est lui-même substitué par un carboxyle, la capacité affinitaire du même carbone tertiaire devient plus forte et la fixation de l'halogène plus solide. Nous avons trouvé des faits analogues dans l'étude des transformations de l'acide camphénylidène-acétique. Nous avons montré que cet acide, porté à une température supérieure à son point de fusion ou à l'ébullition à la pression ordinaire, perd lentement CO^2 pour donner du camphène racémique, selon la réaction :

$$C^{10}H^{15}CO^2H = C^{10}H^{16} + CO^2$$

Si l'on chauffe cet acide à son point d'ébullition sur de l'acide sulfuriqne à 20 0/0, il se transforme totalement eu camphène de F. 47-48° et CO^2, la température de décarboxylation se trouve donc fortement abaissée par action de ce catalyseur. Nous avons pu lactoniser l'acide camphénylidène–acétique dans les conditions décrites par Semmler (2), pour passer de l'acide térésantalique à la lactone correspondante, mais en modifiant assez heureusement ce mode opératoire.

La lactone obtenue était-elle de structure camphénique ou bien était-elle transposée? Bien que par transposition se serait trouvée

(2) D. *ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4465.

réalisée la position favorable aux lactonisations (lactone-1.4) (1) :

CH
H^2C CH^2
C CH^3 CH^3
H^2C CH
C
CH
COOH

→

CH
H^2C CH^2
C CH^3 CH^3
H^2C CH
C
CH^2 O
C
O

(I)

la lactone que nous avons obtenue est une lactone-1.3 (III), elle appartient au type camphène dont elle a gardé la structure :

CH
H^2C CH^2
C CH^3 CH^3
H^2C CH
C
CH
CO^2H

→

CH
H^2 CH^2
C CH^3 CH^3
H^2C CH
HO-C
CH^2
COOH

→

CH
H^3C CH^2
C CH^3 CH^3
H^2C CH
C
O CH^2
C : O

(III)

Oxy-acide intermédiaire

Ici encore nous constatons donc dans l'oxyacide intermédiaire une stabilité plus grande de l'oxhydryle tertiaire. Cet oxhydryle possède une forte capacité affinitaire et il ne peut s'éliminer avec le CH^2 du noyau cyclopentanique

La théorie de la capacité affinitaire variable développée par Meerwein, Tiffeneau et Orékhoff, trouve donc ici une très utile application, et permet d'expliquer des phénomènes qui, sans elle, seraient très obscurs.

Partie expérimentale.

Chlorhydratation de l'acide camphénylidène-acétique. — On dissout 35 gr. d'acide chlorhydrique gazeux et sec dans une solution de 30 gr. d'acide camphénylidène-acétique dans 140 gr. d'acide

acétique glacial. On laisse en contact pendant deux jours. Il se précipite des cristaux qui, essorés, lavés à l'acide acétique fondent à 155-156°. Si l'on concentre dans le vide la solution acétique, elle abandonne encore des cristaux fusibles à 155-156°.

Analyse. — Acidité à froid par dissolution dans l'alcool à 95°. Matière, 0gr,0972 KOH $n/2$: 0cc,9. Potasse calculée 0/0, le poids moléculaire étant de 216,5 : 25,86. Potasse trouvée : 0gr,028, 0,9, 0gr,2052 soit 25,9 0/0, — *Acidité à chaud.* Matière, 0gr,0564 KOH $n/2$: 1 cc., ce qui tait 191,9 0/0 de la théorie, HCl s'étant presque totalement détaché. — *Dosage du chlore* (Baubigny). : Matière, 0gr,1115, AgCl : 0gr,0698 d'où Cl, 15,48 0/0. Chlore calculé : 16,39 0/0.

Bromhydratation de l'acide camphénylidène-acétique. — On laisse en contact pendant 18 jours :

Acide C^{11}	30	gr.
HBr gazeux	150	
CH^3CO^2H	350	

Il se précipite des cristaux qui, essorés, lavés à l'acide acétique, fondent à 149-150°. La solution acétique, concentrée dans le vide abandonne des cristaux un peu moins purs de F. 144-145°. Si on abandonne l'acide bromé au contact de l'air, ces cristaux fondent au bout de 8 jours à 115-125° (dissociation en $HBr + C^{10}H^{15}CO^2H$).

Analyse. — Acidité à froid. — Pour $C^{10}H^{15}(HBr)CO^2H$ ou $C^{11}H^{17}O^2Br$: M = 261. Matière, 0gr,2089 KOH $n/2$: 1cc,6, soit 21,97 0/0. Potasse calculée : 21,46 0/0. — *Acidité à chaud.* Matière, 0gr,4910, KOH $n/2$: 7cc,4, soit 42,19 0/0. Potasse calculée : 42,92 0/0. *Dosage du Br* (Baubigny). Matière, 0gr,1730, AgBr 0,118 d'où B. : 29,01. Brome calculé : 30,65 0/0.

Iodhydratation de l'acide camphénylidène-acétique. — On introduit 25 gr. d'acide C^{11} (camphénylidène acétique) dans une solution de 45 gr. de HI dans 100 gr. d'acide acétique glacial. L'acide C^{11} se solubilise peu à peu, puis des cristaux d'iodhydrate se précipitent. On les essore, les lave à l'acide acétique et les sèche sur plaque poreuse. On ne peut en déterminer le point de fusion, la décomposition ayant lieu vers 50-60°.

Action de la soude sur les trois acides hydrohalogénés.

Les trois halohydrales de l'acide camphène-carbonique, neutralisés à froid par la quantité théorique de soude à 1-2 0/0, se décomposent en camphène, NaX et acide carbonique, ce qui fixe leur constitution.

Pour obtenir cette décomposition, il suffit de tiédir légèrement la solution du sel de soude tout d'abord obtenu. Le camphène séparé fond à 45-46° Il importe de bien remarquer que ni l'acide bromhydrique, ni même l'acide iodhydrique ne peuvent rompre l'équilibre de la molécule. Les trois halohydrates répondent au

schéma suivant si nous désignons les trois hydroacides par XH.

```
            CH                              CH
H²C                 CH²          H²C                 CH²
         C<CH³            XH              C<CH³
           CH³                              CH³
H²C                 CH           H²C
            C                                C
            ||                             /   \
            CH                            X    CH²
            |                                   |
            CO²H                                CO²H
```

Leur décomposition s'exprime : (en prenant comme exemple le dérivé bromé) :

$$C^{10}H^{16}BrCO^2H + NaOH = C^{10}H^{16}BrCO^2Na + H^2O$$
$$C^{10}H^{16}BrCO^2Na = CO^2 + NaBr + C^{10}H^{16}$$

Lactonisation de l'acide camphénylidène-acétique.

Dans les divers essais tentés pour lactoniser cet acide, nous avons remarqué que l'acide sulfurique à 66° B le résinifie en le dissolvant à 50°, à 30° et même à froid. L'acide à 10 0/0 de SO^4H^2 n'a pas d'action sensible ; l'acide à 20 0/0 le décompose à l'ébullition, ainsi que nous l'avons dit dans la partie théorique de ce travail, en $C^{10}H^{16}$ et CO^2.

L'insuccès de ces tentatives nous a fait reprendre les données de Semmler *(loc. cit.)* pour la transformation de l'acide térésantalique en lactone correspondante. De même que cet auteur obtenait à côté de la lactone un éther formique, issu de la fixation de HCOOH sur le carbure formé par perte de CO^2, de même nous avons obtenu, en portant à l'ébullition le mélange d'acide formique et d'acide camphénylidène-acétique, à côté de la lactone, du formiate d'isobornyle.

Préparation de la lactone. — 1° On chauffe à reflux, pendant une heure, le mélange de 25 gr. d'acide C^{11}, 95 gr. d'acide formique à 87 0/0 de HCOOH, et on obtient après précipitation par l'eau et lavage au CO^3Na^2, 5 gr. de lactone brute de F. 150-155°. L'acide C^{11} est régénéré totalement. Il ne faut chauffer ni trop haut, ni trop longtemps, sous peine de n'obtenir que du formiate d'isobornyle.

2° On laisse en contact pendant 7 jours, à la température de 25° (température intérieure du liquide) :

Acide C^{11}	6 gr.
HCOOH à 87 0/0	36
SO^4H^2 à 94 0/0	5

Après lavage on obtient 5 gr. de lactone de F. 178°. On régénère la différence en acide C^{11} pur. La lactone purifiée par cristallisation dans l'alcool fond à 198°. Elle est insoluble dans une solution de CO^3Na^2 ou de CO^3HNa : absence du groupe carboxyle. Elle s'en-

traîne difficilement à la vapeur d'eau. Elle est soluble dans les solutions alcalines étendues (NaOH) pour donner le sel alcalin correspondant.

Constitution de la lactone. — Nous avons établi la constitution de cette lactone par trois réactions distinctes : 1° Par oxydation permanganique ; 2° par pyrogénation ; 3° par action de l'acide chlorhydrique sec.

Elle paraît assez stable vis-à-vis des solutions diluées de MnO^4K. Nous avons réussi son oxydation par action de MnO^4K sur la solution alcaline de la lactone, c'est-à-dire sur le sel de soude de l'oxyacide qui est issu de la lactone par ouverture du noyau lactonique. On obtient dans cette oxydation de la camphénylone $C^9H^{14}O$ dont la semicarbazone n'a pas amené de dépression du point de fusion par mélange avec la semicarbazone de la camphénylone type (226°).

NaOH ⟶ Oxydation ⟶

Lactone. Acide-*ol* (Sel de Na)

et CO^2 ou COOH | COOH

Camphénylone.

Pyrogénation de la lactone. — On chauffe à 270° au bain d'huile, 10 gr. de lactone dans un petit ballon en communication avec un flacon contenant de l'eau de baryte. Il se forme aussitôt un précipité de CO^3Ba dont la quantité augmente en fonction du temps. Lorsqu'il n'y a plus de dégagement de CO^2, on entraîne à la vapeur d'eau le contenu du petit ballon. Il reste des goudrons non entraînables, et il s'entraîne une huile qui, de suite, cristallise. F. 46-47°. C'est du camphène pur.

Une seconde opération, interrompue après un commencement de décomposition donne aussi du camphène. Le résidu, traité par une solution de CO^3Na^2 n'abandonne pas trace d'acide C^{11}. La décarbonatation n'est donc pas précédée d'une isomérisation en acide éthylénique.

Chlorhydratation de la lactone. — On dissout la lactone dans l'acide acétique, on sature la solution d'HCl sec. Au bout de quelques jours, il y a dépôt de cristaux qui lavés et séchés se montrent identiques aux cristaux de chlorhydrate d'acide C^{11} F. 155-156°. Pas de dépression par mélange avec le chlorhydrate d'acide C^{11}.

La lactone traitée en solution acétique par HBr ne se transforme pas en bromhydrate d'acide. Cet essai a été répété à plusieurs reprises sans résultat. Faut-il en conclure que HBr n'ouvre pas le noyau lactonique ?

Essai de préparation de l'oxyacide. — On chauffe avec de la potasse alcoolique ou de la soude aqueuse 2 gr. de lactone. Dans le premier cas, on distille d'abord l'alcool, et dans les deux cas la solution aqueuse est lavée à l'éther. On acidifie par de l'acide sulfurique dilué, à froid.

On épuise à l'éther, on sèche l'éther au sulfate de soude, on le distille. Le résidu se prend en cristaux. On recristallise 2 fois dans l'alcool. Le produit obtenu fond à 198°. C'est de la lactone et non pas de l'oxyacide.

(Laboratoire de Recherches des Fabriques de Produits de Chimie Organique de Laire (1920-1925.)

N° 39. — Oxydation permanganique de la pyridine et du noyau pyridique; par M. Marcel DELÉPINE.

(28.1.1927.)

On sait que la pyridine résiste énergiquement à l'action d'oxydants tels que l'acide nitrique ou l'acide chromique, tandis que le permanganate de potassium (alcalin ou neutre) transforme aisément ses dérivés de substitution carbonés en acides pyridine-carboniques, le noyau pyridique étant respecté. On considère même souvent la stabilité du noyau pyridique comme un argument en faveur de sa structure cyclique et on trouve dans la manière d'être des composés pyridiques, matière à rapprochements avec les composés benzéniques.

Au cours d'oxydations par le permanganate de potassium en présence de sulfate de pyridine utilisé comme tampon vis-à-vis des alcalis forts, j'ai eu l'occasion d'observer que la résistance de la pyridine à l'oxydation était toute relative et qu'en somme, elle et ses dérivés s'oxydaient aisément dans des conditions appropriées. Il suffit, par exemple, de porter à 70° une solution de pyridine dans un mélange de permanganate et d'acide sulfurique équivalant au potassium du permanganate (soit d'acide permanganique), pour

observer un dégagement tumultueux de gaz carbonique, avec décoloration complète de la solution et formation d'un volumineux précipité noir de peroxyde de manganèse hydraté. La température et l'acidité sont certainement des facteurs efficaces, car la pyridine a été signalée par Hinsberg (1) comme une des amines qui ne décolorent pas à froid le permanganate à 1 0/0.

Observation faite de l'oxydabilité de la pyridine, je croyais pouvoir établir le bilan de la consommation d'oxygène par différence entre la quantité iuitiale de permanganate et la quantité d'oxygène actif restant dans l'oxyde séparé. Mais déjà à 70°, le gaz carbonique est mêlé d'oxygène libre, surtout au bout d'un certain temps de réaction. L'oxyde séparé, comme dans nombre d'opérations de ce genre est d'une composition voisine de MnO^2,Aq, mais variable d'un essai à l'autre, oscillant entre $MnO^{1.90}$ et $MnO^{1.99}$, avec 1.3 à 1.5 H^2O (après dessiccation à l'air).

L'azote passe en majeure partie à l'état d'ammoniaque, mais on trouve toujours moins de cette dernière qu'il n'en faudrait par rapport au gaz carbonique dégagé, d'après l'équation :

$$C^5H^5N + 5{,}5\,O^2 = 5\,CO^2 + NH^3 + H^2O$$

C'est qu'une partie importante de l'ammoniaque est remplacée par de l'acide azotique, d'où une nouvelle cause de consommation de permanganate. Voici une expérience détaillée : on a dissous 7gr,9 de pyridine dans un mélange de 117 gr. de permanganate de potassium et de 850 cc. d'acide sulfurique normal; ou a porté à 70°; il s'est fait un dégagement régulier de gaz carbonique et, après 2 heures, pendant lesquelles on a poussé la température jusqu'à 80°, le permanganate était décoloré. Les proportions ci-dessus correspondent à la réaction théorique suivante, avec un léger excès d'acide sulfurique :

$$C^5H^5N + \frac{22}{3}\,MnO^4K + \frac{25}{6}\,SO^4H^2$$

$$= 5\,CO^2 + \frac{1}{2}\,SO^4(NH^4)^2 + \frac{22}{3}\,MnO^2 + \frac{11}{3}\,SO^4K^2 + \frac{14}{3}\,H^2O$$

Après la réaction, on a trouvé que 19 0/0 de pyridine subsistaient; sur les 81 0/0 oxydés, 61 0/0 avaient fourni de l'ammoniaque et 20 0/0 avaient eu leur azote changé en nitrate. Ces doses sont assez massives pour être décelées directement dans le liquide clair filtré et cela, avec la plus grande facilité, de sorte que, prenant le contre-pied de ce qui est généralement enseigné, on peut dans un cours démontrer la vulnérabilité du noyau pyridique.

En variant les concentrations ou les proportions, on obtiendrait des résultats plus ou moins voisins des précédents; les dernières parties de pyridine sont difficiles à faire disparaître; c'est ainsi que

(1) A. Hinsberg, *Soc. phys. chim. Russe*, 1903, t. **35**, p. 623; d'après *Bull. Soc. chim.* 1904 (3), t. **32**, p. 851.

0gr,33 de pyridine ayant été maintenus avec 9gr,50 de permanganate dans 120 cc. de SO^4H^2N pendant 12 heures, on retrouva encore 0gr,008 de cette base, en utilisant pour la séparer et la doser la méthode que j'ai préconisée autrefois avec M. Sornet (2). L'ammoniaque correspondait à 69 0/0 de la pyridine initiale. Dans une expérience spéciale, le gaz carbonique ayant été dégagé dans le vide, sur 500 cc. environ de gaz, il y avait tout au plus 1/2 cc. de résidu après absorption du gaz carbonique et de l'oxygène; il ne se forme donc pas d'azote libre en quantité appréciable.

Si on oxyde de la picoline α pure par les mêmes moyens, il y a également vive réaction; on trouve aisément des quantités considérables d'acide acétique (dans l'expérience, il était accompagné d'acide formique). De même, la propyl-4-diméthyl-2.5-pyridine a fourni de l'acide butyrique et de l'acide acétique. Enfin, la quinoléine et l'isoquinoléine subissent sans chauffage préalable, une vive oxydation avec élévation spontanée de température et production d'ammoniaque. La pipéridine s'oxyde également.

Ainsi donc, l'acide permanganique en solution aqueuse détruit rapidement le noyau pyridique de ces combinaisons. L'attention avait été déjà attirée sur cette oxydabilité, mais seulement, à ma connaissance, pour des conditions particulières. Hoogewerff et van Dorp ont noté dans leurs beaux travaux sur les quinoléines qu'à côté des acides quinoléique ou cinchoméronique il se produisait de l'ammoniaque et de l'acide carbonique (avec de l'acide oxalique, voire même phtalique avec l'isoquinoléine) quand on oxydait en milieu alcalin, mais l'ammoniaque ne correspondait guère qu'à 10 0/0 de l'azote de la base. Par contre, ils ont signalé que l'acide quinoléique était facilement décomposé en milieu acide (3). Un autre cas a davantage retenu l'attention, car on avait cru pouvoir en déduire d'intéressantes conséquences. En solution acide, Tschitschibabin (4) a montré que la benzylpyridine est transformée en acide pyridine-carbonique, tandis qu'en milieu alcalin, il se forme surtout de l'acide benzoïque et des traces seulement d'acide pyridine-carbonique. De même, les phénylpyridines α et γ donnent en milieu acide des acides picolique et nicotique et en milieu alcalin, de l'acide benzoïque.

Tschitschibabin avait cru pouvoir rattacher l'explication de ces différences en se ralliant aux opinions de Vorländer relatives à l'oxydation des composés azotés (5). D'après Vorländer, en milieu alcalin, l'azote est vulnérable parce qu'il reste trivalent, non saturé, tandis qu'en milieu acide, il n'est pas attaquable, parce qu'il est devenu quintivalent, c'est-à-dire saturé. J'ai observé qu'en milieu neutre, la pyridine ne réduit que très lentement le permanganate. Mes expériences aboutissent donc à des conséquences exactement

(2) M. Delépine et R. Sornet, *Bull. Soc. chim.*, 1911 (4), t. **9**, p. 706.
(3) S. Hoogewerff et A. van Dorp, *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1882, t. **1**, p. 107; 1885, t. **4**, p. 285.
(4) A. Tschitschibabin, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 1373.
(5) D. Vorländer, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1637.

inverses des précédentes : c'est en milieu acide que la pyridine, la picoline, la propyldiméthylpyridine, etc., sont rapidement oxydées. On pourrait donc aussi bien dire : l'azote salifié de la pyridine est attaquable par ce que, sollicité par l'acide, il tient moins au carbone et laisse celui-ci vulnérable, tandis que non salifié, il reste fortement attaché au carbone et le protège contre l'oxydation. Ces digressions n'ont d'autre but que de souligner l'impossibilité de généralisations tirées d'un trop petit nombre de faits.

Quant à la formation de quantités considérables d'acide nitrique, elle se rattache, à la rigueur, aux faits déjà connus dans cet ordre d'idées. Cloez et Guignet (6) ont montré que toutes les fois qu'on oxydait par un excès de permanganate à l'ébullition une matière organique azotée, il y avait production de nitrate (aucun chiffre n'est donné); les cyanures même en fournissent. Enfin, Péan de Saint-Gilles (7) a indiqué que la présence d'un formiate augmentait la consommation d'oxygène dans l'oxydation permanganique de l'ammoniaque même. Ces diverses expériences avaient été faites en milieu alcalin ou initialement neutre ; il en est de même des plus récentes de Herschkowitsch (8) relatives à l'oxydation de l'ammoniaque par le permanganate ; avec un excès d'ammoniaque, il a observé la production d'azote libre, d'azotite et d'azotate. Une expérience d'oxydation de l'ammoniaque en milieu sulfurique à chaud ne m'a fourni que quelques millièmes d'acide azotique, l'ammoniaque subsistant presque totalement inaltérée. Ceci démontre que le processus de la formation du nitrate en milieu acide dépend de la destruction de la molécule carbonée et il n'est pas possible d'après les expériences précédentes de décider si c'est le sulfate d'ammonium préformé dans une première phase de l'oxydation qui est oxydé par le permanganate, ou si le nitrate ne provient pas d'une oxydation directe de l'azote pyridique avec formation de quelque oxyamine qui se détruit ensuite. On ne peut pas trouver de nitrite en milieu acide, puisque le permanganate le change en nitrate. On ne saurait avoir non plus d'oxalate en milieu permanganique acide. Par contre l'acide formique peut persister ; c'est, contrairement à l'oxalate, en milieu alcalin qu'il est oxydable (Péan de Saint-Gilles. *loc. cit.*) ; je n'en ai pas trouvé dans la destruction de la pyridine.

En résumé, le noyau pyridique est détruit dans nombre de ses dérivés et dans la pyridine même, avec la plus grande facilité par l'oxygène emprunté à l'acide permanganique ; l'azote se retrouve à l'état d'ammoniaque et d'acide nitrique ; le carbone du noyau se transforme en gaz carbonique avec formation simultanée d'acides issus des chaînes latérales, dans le cas de substitutions aliphatiques.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

(6) S. Cloez et E. Guignet, *C. R.*, 1858, t. 46, p. 1110 ; 1859, t. 47, p. 710.

(7) Péan de Saint Gilles, *C. R.*, 1858, t. 46, p. 1143. — *Ann. Chim. Phys.* 1859 (3), t. 55, p. 374.

(8) Herschkowitsch, *Zeit. physik. Ch.*, 1908, t. 65, p. 198.

N° 40. — Dosage de l'acide oxalique dans le sang, l'urine et les humeurs de l'organisme; par Joseph KHOURI.

(22.1.1927).

Les nombreux travaux accomplis ces dernières années relativement aux maladies de la nutrition ont établi d'une façon certaine le rôle important de l'intoxication oxalique dans un grand nombre de troubles morbides d'une extrême variété dans leur localisation, leurs manifestations cliniques, leur allure générale, simulant à s'y méprendre des affections relevant d'autres causes pathogéniques et justiciables d'un pronostic et d'une thérapeutique en tout différents.

C'est grâce au perfectionnement des méthodes générales de recherche et de dosage de l'acide oxalique dans l'organisme que des progrès très importants ont été réalisés dans cette voie et que l'on connaît mieux aujourd'hui la nature de ces états diathésiques autrefois méconnue ou attribuée à des causes bien différentes.

En France, Lœper et ses collaborateurs (1) ainsi que Morel et Sarvonat (2) ont fait connaître tour à tour des techniques excellentes et d'une grande précision, pour le dosage de l'acide oxalique dans l'organisme. Ces procédés présentent toutefois, en pratique, quelques inconvénients de détail, qui tiennent d'abord à la durée des opérations supérieures à 24 h., à l'appareillage spécial et à la surveillance continue exigés par le procédé Sarvonat, au volume assez important de la prise d'essai (sang en particulier), enfin à la solubilité partielle dans l'eau de l'oxalate de calcium précipité (3), lequel retient, en outre, des impuretés oxydables par le permanganate de potassium.

Dans un travail précédent nous avons fait connaître un procédé général, pratique et suffisamment précis pour le dosage de très petites quantités d'acide oxalique libéré (4).

Après de nombreuses tentatives en vue de l'application de cette méthode à la détermination de l'acide oxalique dans le sang, l'urine et les différentes sécrétions de l'économie, nous nous sommes arrêté à la technique que nous allons bientôt décrire en détail, laquelle présente l'avantage d'être simple, rapide, assez précise pour la clinique, permettant de faire des opérations en série. sans recourir à des appareils spéciaux autres que ceux qui se trouvent couramment dans les laboratoires d'analyses biologiques les plus modestes.

1° *Sang et principales humeurs de l'économie.* — Le sérum (5 cc. en moyenne) est désalbuminé par addition de partie égale d'acide trichloracétique au 1/5ᵉ; on centrifuge et l'on prélève un volume déterminé du liquide déféqué limpide auquel on ajoute de l'extrait

(1) *L'oxalurie*, rapport présenté au 13ᵉ Congrès Français de Médecine, Paris, 1912.

(2) *Recherches sur l'acide oxalique dans l'organisme animal*, Lyon. 1918.

(3) W. Mestrezat, *Bull. Soc. chim. Biol.*, t. 5, 1923.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 1923, et *Bull. Soc. chim. Biol*, t. 5, n° 40, déc. 1923.

de Saturne du Codex en quantité suffisante jusqu'à précipitation complète; il faut en moyenne 5 à 6 cc. pour 10 cc. de liquide désalbuminé; on centrifuge de nouveau, on décante avec précaution toute la liqueur qui surnage; le dépôt adhérent au fond et en partie aux parois du tube du centrifugeur est malaxé minutieusement avec quelques centicubes (4 cc.) d'acide sulfurique dilué (10 0/0 en volume) on centrifuge, on décante le liquide limpide que l'on met à part; on traite de nouveau le dépôt par 2 cc. d'acide sulfurique dilué, comme précédemment, on centrifuge, on réunit le liquide séparé au premier et l'on épuise soigneusement le mélange avec 2 volumes d'éther alcoolisé à 10 0/0 en trois à quatre fois successives. La solution éthérée, filtrée au papier, est distillée jusqu'à réduction d'un petit volume que l'on évapore ensuite au bain-marie dans une capsule en verre de Bohême jusqu'à siccité; on y ajoute alors 2 cc. d'une solution alcoolique d'urée pure à 0gr,5 0/0, on mélange et on évapore à sec le tout au bain-marie. Le résidu est épuisé en deux fois par 10 cc. en tout d'alcool amylique pur et chaud, cette solution est centrifugée et le liquide limpide est évaporé à sec au bain-marie. On dissout le résidu dans quelques centicubes d'eau distillée et dans une solution aqueuse, on dose l'urée résiduelle par l'hypobromite dans un uréomètre de précision.

On a eu soin d'évaporer à sec, dans une autre capsule, 2 cc. de la même solution titrée d'urée; on dissout le résidu dans un peu d'eau distillée et l'urée est dosée dans la solution dans les mêmes conditions que précédemment.

La différence des poids d'urée obtenus dans ces deux déterminations correspond à l'urée retenue par l'acide oxalique existant: il suffit de multiplier ce chiffre par 9/12 pour avoir la quantité d'acide oxalique contenue dans la prise d'essai.

Une partie du sérum désalbuminé peut servir au dosage de l'urée sanguine s'il y a lieu.

2° *Urine.* — Il résulte des travaux antérieurs de quelques auteurs et de nos récentes recherches à ce sujet (5) que l'extraction directe de l'acide oxalique de l'urine, convenablement acidifiée avec ou sans concentration préalable par la chaleur, est pratiquement insuffisante et sujette à des variations très importantes sans que l'on puisse en saisir les raisons (cela semble dû à des substances se trouvant en solution colloïdale dans l'urine); la défécation de l'urine s'impose et l'on peut employer indifféremment la technique de Lœper ou de Sarvonat.

A un volume déterminé d'urine (10 à 20 cc. en général) on ajoute peu à peu et en tâtonnant du réactif phosphotungstique de Sarvonat (6) jusqu'à ce que les dernières additions ne produisent plus de précipité; il est très important de s'assurer qu'il y a un *petit* excès de réactif avant de poursuivre la suite des opérations. Ordinairement, il faut ajouter 1 fois 1/2 à 2 fois le volume de l'urine traitée. On filtre pour avoir une liqueur parfaitement limpide, on lave le

(5) *Bull. Acad Méd.*, séance du 4 janv. 1927.

(6) Ac. phosphotungstique 100 gr., ac. sulfurique à 60° 70 gr., eau distillée q. s. pour 1000 cc.

précipité avec quelques centicubes d'eau distillée, on neutralise le tout par de l'ammoniaque, puis on acidule légèrement par de l'acide sulfurique dilué et l'on évapore au B.-M. dans un vase de Bohême jusqu'à réduction de 10 cc. environ.

Cette solution aqueuse et froide contenant l'acide oxalique libéré est alors épuisée par le double de son volume d'éther alcoolisé (10 0/0) trois fois successives ; les liquides éthérés réunis sont filtrés au papier (éviter toute trace d'humidité entraînée), distillés en grande partie et le restant est évaporé dans une petite capsule en verre de Bohême. A ce résidu sec, on ajoute 2 cc. (dose habituellement suffisante) d'une solution alcoolique d'urée à 0gr,5 0/0 et l'on continue l'opération comme cela a été décrit pour le sang.

Pour éviter toutes corrections de température, pression, etc... et avoir des résultats précis, il importe d'effectuer, sous les mêmes conditions et pour chaque série, le dosage de l'urée d'un volume identique de la solution alcoolique employée (2 cc.) en se servant du même uréomètre et du même réactif hypobromique convenablement préparé. La prise d'essai doit être calculée de façon à ne pas contenir, de préférence, moins de 1/2 mgr. d'acide oxalique, bien que ce procédé permette le dosage exact de 1/4 de mgr.

Avec ces précautions, on obtient des résultats d'une précision suffisante pour la clinique, où l'erreur reste inférieure à 5 0/0.

Les manipulations que comporte notre méthode de dosage appliquée au sang, à l'urine et en général à toutes les sécrétions de l'organisme sont plus longues à décrire qu'à effectuer; elles ne présentent aucune difficulté technique et n'exigent aucun appareillage spécial.

En trois heures en moyenne, le dosage est terminé et les résultats acquis; pour les dosages en série, il y a tout avantage à employer des centrifugeurs plus importants et des appareils à agitation mécanique.

Cette méthode nous a déjà permis de suivre un certain nombre d'états urémiques (7) chez lesquels l'acide oxalique se trouvait toujours en proportion très supérieure à la moyenne normale et nous rendre compte de l'importance de l'intoxication oxalique dans ces affections complexes, insuffisamment connues encore quant à leurs causes déterminantes.

Ces faits ajoutés aux nombreuses formes si variées de l'intoxication chronique, largement illustrées par les auteurs ces dernières années, montrent tout l'intérêt qui s'attache à la détermination de l'acide oxalique dans le sang et dans l'urine par des procédés simples, rapides et suffisamment précis, tant au point de vue biochimique pur que comme application pratique à la clinique et à la thérapeutique.

Alexandrie, Janvier 1927.

(7) Urémie et oxalémie, *Bull. Acad. Méd.*, TXCV, n° 1, janv. 1926 et *Journal Pharm. Chim.*, (8), t. 3, avril 1926.

NOTES DE LABORATOIRE

Méthodes expérimentales pour l'étude des solubilités (en particulier pour l'étude des systèmes ternaires formés de deux sels et d'un solvant volatil); par C. TOURNEUX et Mlle M. PERNOT.

(14.2.1927.)

Nous employons depuis plusieurs années les procédés suivants qui donnent d'excellents résultats :

1° *Procédés pour prélever les échantillons de solutions saturées destinés à l'analyse.*

Les solutions saturées sont préparées dans de gros tubes de 30 à 36 mm. de diamètre et de 15 à 20 cm. de profondeur. Ces tubes demeurent dans les thermostats (à eau ou à vapeur) pendant les prélèvements. Nous employons deux procédés légèrement différents, suivant que les solutions sont très concentrées ou peu concentrées.

a) *Solutions très concentrées* (*fig.* 1). — Le petit tube *t* et le tube

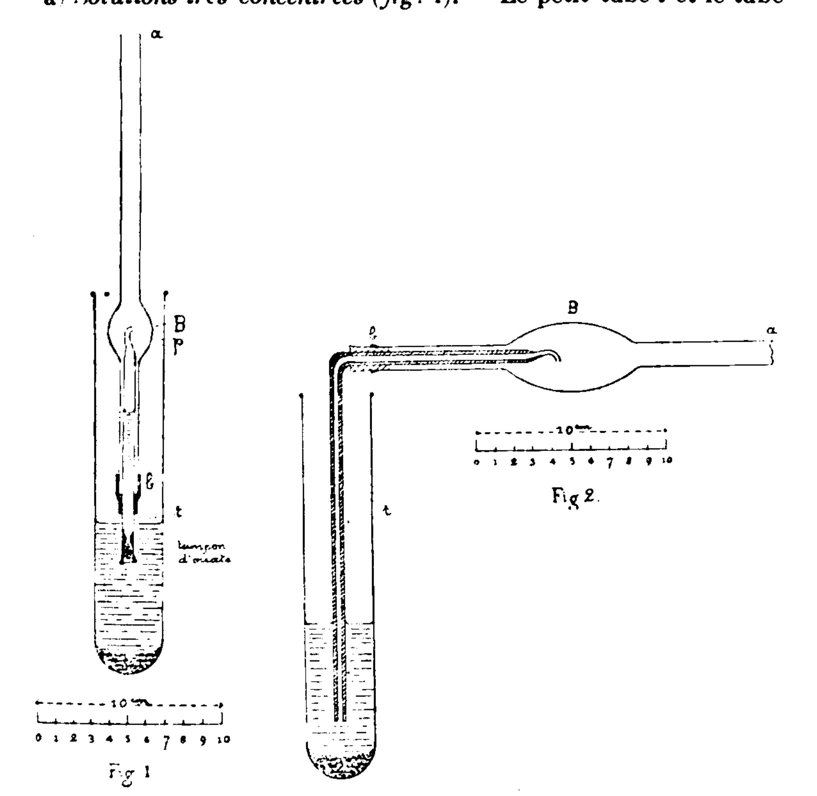


Fig 1

Fig 2.

à boule B, raccordés par un tube de caoutchouc, sont d'abord chauffés dans une étuve à une température supérieure de quelques degrés à la température de la solution à prélever. Puis, l'extrémité du tube *t* étant plongée dans la solution, on fait pénétrer dans ce tube un peu de solution en aspirant par *a*. Retirant ensuite tout l'appareil, on le place horizontalement, la pointe *p* tournée vers le bas, et on aspire de nouveau par l'extrémité *a*. Le liquide prélevé s'écoule dans la boule B. On sépare les tubes *t* et *ab* et on ferme les extrémités du tube *ab* en attentant que l'on pèse ce tube qui a été taré vide au préalable.

b) *Solutions peu concentrées* (*fig.* 2). — Le tube *t* et le tube à boule B, raccordés par un bouchon, sont d'abord chauffés comme l'appareil précédent, dans une étuve, à quelques degrés au-dessus de la température de la solution à prélever. Puis, l'extrémité de *t* étant plongée dans la solution, en aspirant pàr *a*, on fait pénétrer dans la boule B une quantité convenable de solution (par exemple, 10 cc. environ). Le tube *t* se vide dès qu'on cesse d'aspirer (ce qui ne se produit pas avec l'appareil précédent où un petit tampon d'ouate apporte une résistance à l'écoulement du liquide). On retire tout l'appareil, on sépare les tubes *t* et *ab* et on ferme les extrémités *a* et *b* de ce dernier jusqu'au moment de la pesée.

2° *Analyse des solutions saturées par évaporation du solvant.*

Les tubes à boule *ab*, employés pour les prélèvements, se prêtent très bien à l'analyse par évaporation du solvant, de solutions de sels aussi volatils que les halogénures mercuriques.

L'évaporation est relativement rapide (quelques heures) vers 50-60° dans un courant d'air sous pression réduite.

Nous employons le dispositif représenté par la figure 3.

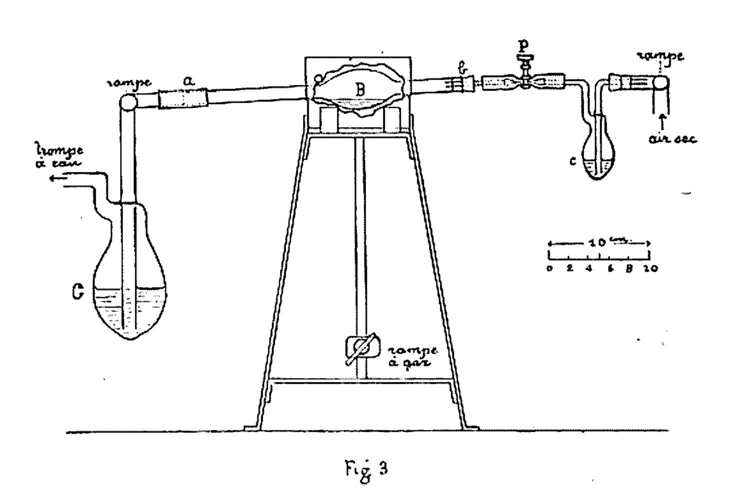


Fig 3

La boule B est chauffée vers 50-60° dans un bain d'air en cuivre rouge. L'extrémité *a* est reliée à un gros laveur C à acide sulfurique concentré, raccordé lui-même à une trompe à eau. L'acide sulfu-

rique retient l'eau d'évaporation qui irait se condenser en partie dans le manomètre précédant la trompe. L'extrémité *b* est reliée par un caoutchouc à vide à un petit laveur *c* à acide sulfurique concentré, raccordé lui-même à une colonne desséchante à acide sulfurique. La pince à vis P est serrée de manière que la vitesse de passage de l'air dans le laveur *c*, soit de quelques bulles par seconde.

Des sels aussi volatils que les halogénures mercuriques ne sont pas sensiblement entraînés dans ces conditions.

L'appareil que nous utilisons permet de faire 6 évaporations simultanées : 6 tubes à boule sont placés parallèlement dans le même bain d'air. Leurs extrémités *a* sont reliées par une rampe au laveur C; leurs extrémités *b* sont reliées chacune à un laveur *c* et les 6 laveurs *c* sont raccordés au moyen d'une 2e rampe avec une colonne à ponce sulfurique.

3° *Prélèvements de cristaux mouillés de solutions-mères*, pour la détermination des compositions des phases solides par la méthode de Schreinemakers.

Nous rappelons que cette méthode s'applique aux systèmes de trois composants. Les compositions des solutions saturées sont définies par deux concentrations (par exemple, concentrations C_A, C_B de deux sels A et B dans l'eau). Sur un diagramme C_A, C_B, on représente la composition d'une solution saturée s_1 et celle du mélange m_1 de cristaux mouillés de cette solution que l'on a prélevé. La droite s_1m_1 passe par le point figuratif de la composition des cristaux. Les droites s_2m_2, s_3m_3... construites de la même manière, concourent donc en ce point figuratif de la composition des cristaux (à condition que les cristaux formés dans les solutions s_1, s_2, s_3,... soient de même nature).

Il est clair que pour obtenir des résultats corrects, il faut éviter toute évaporation du solvant avant la pesée du mélange prélevé. Il importe aussi que la proportion de solution qui mouille les cristaux soit le plus faible possible.

Le mode opératoire suivant nous donne d'excellents résultats.

Le tube de verre T, fermé par un bouchon *b*, est placé, comme le représente la figure 4, dans le tube de laiton d'une centrifugeuse de Gerber, protégé par un sac de toile bourré de matières isolantes. Un tube deux fois recourbé S, à paroi très épaisse et à lumière étroite, porte un bouchon B′ et un bouchon B que l'on adapte au tube T. Tout cet ensemble est d'abord chauffé à l'étuve à une température égale ou très légèrement supérieure à celle de la solution à prélever. Puis, l'appareil étant disposé comme l'indique la figure 4, en aspirant par *a* on fait pénétrer dans le tube T une partie des cristaux et de la solution contenus dans l'éprouvette E. (Il ne faut pas que les cristaux soient tassés comme après un long repos; ils doivent être en suspension dans la solution; on ne cesse donc d'agiter celle-ci qu'au moment de faire le prélèvement.) Après le prélèvement, on sépare les tubes S et T, on ferme T par un bouchon plein et on équilibre sur une balance Roberval le tube T et ses enveloppes avec un second tube T′ équipé de la même manière, en versant par exemple du sable ou de l'eau dans ce dernier. On

accroche les deux tubes à l'axe de la centrifugeuse. Après une ou deux minutes de centrifugation (à 600 tours-minutes environ) les cristaux sont suffisamment tassés au fond du tube T (*fig.* 4). Ce tube est sorti de ses enveloppes, l'excès de solution décanté, le bouchon *b* enlevé, et l'extrémité *b* de T introduite dans la boule B d'un tube *ab*. On fait alors passer dans cette boule, à l'aide d'une

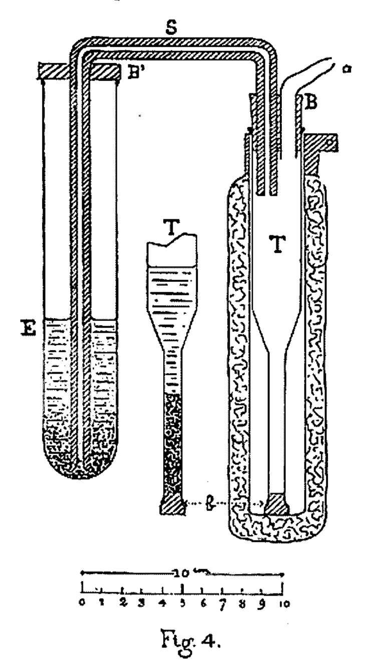


Fig. 4.

baguette de verre, une partie du petit cylindre de cristaux humides. On retire T et on pèse *ab*.

Cette méthode, appliquée par l'un de nous à l'étude des iodomercurates cristallisés en solution aqueuse, alcoolique ou acétonique, donne des résultats parfaits aux températures qui ne sont pas supérieures à 60° (1).

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Besançon.)

(1) L'analyse des mélanges cristaux-solution, ou des résidus d'évaporation des solutions, se fait avec une grande précision par chauffage de la boule B dans laquelle passe de *a* vers *b*, un lent courant d'air sec, sous la pression ordinaire. Il est possible, dans ces conditions, d'éliminer d'abord le solvant, puis de sublimer l'halogénure mercurique, qui se dépose en cristaux dans la grande branche du tube, tandis que l'halogénure alcalin reste dans l'ampoule. (Cette méthode d'analyse a été décrite antérieurement par l'un de nous : Tourneux, Recherches sur les combinaisons du chlorure mercurique et des chlorures alcalins, *Ann. Ch. Ph.*, 1919 (9), t. **11**, p. 225-361.)

LA SEPTIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

La septième Conférence internationale de la Chimie s'est tenue à Washington, du 13 au 15 Septembre 1926, sous la présidence de M. E. COHEN, président de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée, professeur à l'Université d'Utrecht.

Cette conférence comportait les réunions du Conseil, de l'Assemblée Générale et de diverses commissions de l'Union Internationale.

La première réunion du Conseil avait pour tâche de préparer les travaux des Commissions et de l'Assemblée Générale.

L'Assemblée Générale approuva le rapport du président sur la gestion du Conseil et la gestion financière et désigna ensuite les présidents des Commissions de la Conférence.

La seconde réunion du Conseil approuva le projet de budget présenté par la Commission des Finances, et choisit Varsovie comme siège de la prochaine Conférence.

Après avoir terminé leurs travaux, les Commissions réunies à Washington présentèrent au Conseil les conclusions de leurs études.

Voici le résumé de ces conclusions :

Réforme de la nomenclature de Chimie inorganique.

La Commission prit pour base de sa discussion le rapport du 17 Octobre 1925 de son Comité de Travail; chacun des paragraphes de ce rapport fut discuté et la Commission adopta à l'unanimité les conclusions du Comité du Travail à l'exception des observations et commentaires suivants :

1° Outre les *noms de valence* pour les composés comme par exemple « sulfure d'antimoine III » pour Sb^2S^3, on pourrait adopter des noms qui seraient appelés *noms de formules* comme, par exemple, « trisulfure di-antimoine » (on pourrait écrire dans les index 3-sulfure de 2-antimoine). Ces dénominations présentent l'avantage d'être claires et de se laisser facilement mettre en place dans les index ;

2° Le préfixe « di » semble préférable au préfixe « bi- » dans des noms comme « di-sulfate de plomb » pour $Pb(SO^4)^2$; bien qu'il n'y ait pas lieu de le recommander dans la pratique, il n'en est pas moins vrai que le préfixe « bi- » est employé pour désigner les composés appelés sels acides, tels que le bisulfite de sodium $NaHSO^3$, de sorte que l'emploi de « bi- » au lieu de « di- », dans des cas comme celui qui est mentionné ci-dessus, peut amener des malentendus.

Le préfixe « bi- » ou « bis- » a été employé pour indiquer le doublement de radicaux organiques plus ou moins complexes dans des noms comme bis (diméthylamino);

3° La Commission adopta l'usage, dans l'écriture des formules, de l'ordre (basé sur le degré de polarité) des éléments non-métalliques, suggéré par le Comité néerlandais. Cet ordre est Si, C, Sb, P, N, Te, S, I, Br, Cl, F, O. On écrira donc toujours ICl^3 et jamais Cl^3I. On a suggéré de prendre en considération l'ordre alphabétique des symboles dans l'écriture des formules des composés formés par des métaux;

4° La Commission recommanda que la proposition d'employer le préfixe « hydro- » pour indiquer les sels acides, tels que l' « hydrocarbonate de sodium », $NaHCO^3$, fut transmise au Comité de Nomenclature Inorganique des Nations de langue anglaise, pour être soumise à un examen ultérieur. MM. Patterson et Crane ont exprimé leur préférence pour des noms comme « carbonate de sodium hydrogéné »;

5° Dans la désignation des composés formés par substitution du soufre à l'oxygène, on doit employer le préfixe « thio- » au lieu de « thiol- », lorsque tous les atomes d'oxygène ont été remplacés par le soufre.

Nomenclature de Chimie biologique.

Après avoir pris connaissance du rapport du Comité américain, la Commission proposa la classification provisoire des protides en deux groupes :

a) Celui des amino-acides;

b) Un second groupe.

Ce second groupe comprend les substances qui donnent par hydrolyse complète une ou plusieurs molécules d'amino-acides, accompagnées ou non d'autres substances.

Pour désigner ce second groupe, les noms suivants sont proposés : protéines, protéides, protéoïdes, peptides.

Le choix de ce nom est reporté à une prochaine conférence.

La Commission demanda aux Comités nationaux d'envoyer rapidement leurs rapports sur la nomenclature des matières protéiques, afin que ces rapports puissent être distribués en temps voulu aux membres de la Commission et venir en discussion en même temps que le projet du Comité britannique, déjà déposé.

Bureau des étalons physico-chimiques.

La Commission exprima le vœu qu'une subvention sur le budget de l'Union fût accordée au Bureau des Etalons physico-chimiques de Bruxelles.

Elle demanda en outre :

L'établissement d'un tableau des prix d'achat et d'expédition des échantillons préparés par le Bureau des Etalons physico-chimiques, en s'inspirant des principes suivants :

a) Le prix dépendra de l'importance de l'échantillon ;

b) Le prix doit être calculé de manière à couvrir les frais d'emballage et d'expédition en même temps que la dépense nécessitée par la préparation d'une quantité supplémentaire du produit en question ;

c) Le tableau des prix devra être dressé en dollars ou en francs-or, de façon à être indépendant des fluctuations du change ;

d) Le tarif sera imprimé (si possible an mois d'Avril de chaque année ; il sera sujet à revision de temps en temps si la chose est jugée nécessaire) ;

e) Il ne sera fourni d'échantillons à titre gratuit qu'aux personnes ou institutions qui collaborent directement aux travaux du Bureau des Etalons ;

f) Il sera dressé annuellement un tableau donnant le nombre d'échantillons de chacun des produits vendus, le poids total, ainsi que les sommes correspondantes reçues ; ce tableau sera joint au rapport annuel.

Dissolvants étalons pour la détermination cryoscopique du poids moléculaire des hydrocarbures aliphatiques. — La Commission demanda que le Bureau des Etalons physico-chimiques prépare en quantité suffisante un hydrocarbure aliphatique, et de préférence à chaîne normale, ayant un point de fusion compris entre — 10 et + 100 (autant que possible entre + 15 et + 100).

Un certificat donnant le point de fusion, la densité, le pouvoir dissolvant vis-à-vis de l'eau, la variation du point de congélation due à la présence de cette dernière, serait joint à chaque échantillon.

La Commission émit ensuite le vœu que la circulaire suivante fût adressée aux Universités :

Sous les auspices de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée, est installé à l'Université de Bruxelles, un laboratoire pour la préparation et l'étude de substances pures destinées à servir d'étalons physico-chimiques. Ce laboratoire fonctionne sous la direction du professeur J. Timmermans, secrétaire du Bureau International. Les recherches de ce Bureau sont les suivantes :

1° Méthodes de préparation d'une grande variété de substances chimiques à l'état de pureté le plus parfait possible ;

2° Critérium de pureté ;

3° Méthodes de conservation des substances à l'état pur, sans détérioration ;

4° Méthodes d'emploi de ces substances pures dans les travaux physico-chimiques, dans des conditions qui en garderont la pureté et en empêcheront la détérioration et la contamination ;

5° Méthodes de mesures physico-chimiques en rapport avec la détermination des propriétés des substances pures ;

6° Technique des mesures physico-chimiques de précision.

Un nombre limité de chercheurs ayant l'entraînement préliminaire suffisant pourra être admis à ce laboratoire de l'Université de Bruxelles dans des conditions approuvées par l'Université.

Commission des produits purs pour recherches.

1° La Commission demanda que le rapport préparé par son président, M. Kling, fût adopté;

2° Elle estima, pour continuer utilement le travail commencé, nécessaire de se limiter pour l'instant à une étude de contrôle des essais publiés par le « Committee on Guaranteed Reagents of the American Chemical Society ».

L'étude de chaque produit sera confiée à deux ou trois membres de la Commission qui contrôleront les essais proposés.

3° La Commission fut d'avis que la préparation des standards pour les besoins techniques et commerciaux, telle qu'elle a été proposée par M. Setlik, pouvait être faite par des Commissions différentes pour chaque type de produits, comme cela a lieu pour les combustibles liquides:

4° Elle estima également que l'étude des méthodes d'analyse pour les produits industriels minéraux pouvait être confiée à des Commissions séparées ou à des sous-commissions pour chaque produit ou classe de produits.

Commission des données thermochimiques.

La Commission demanda que toutes les questions qui se rattachent à l'établissement d'uu étalon thermochimique fussent adressées à la Commission des données thermochimiques.

La Commission exprima ensuite ses plus vifs remerciements à ceux qui ont bien voulu envoyer une réponse à l'enquête.

La Commission se chargera de faire les démarches nécessaires pour que l'enquête soit étendue aux thermochimistes du monde entier.

Commission des tables de constantes.

La Commission proposa au Conseil de voter les résolutions suivantes :

a) L'Union approuve le rapport présenté par le Conseil international des Tables annuelles de Constantes pour l'année 1925;

b) L'Union constate qu'avec la publication du volume V des Tables annuelles, la plus grande partie du retard est regagnée. Elle approuve le programme de travail du Comité pour les volumes VI et VII et elle espère que la situation financière du Comité lui permettra de reprendre la publication annuelle à partir du volume VIII (documents de 1927).

c) L'Union constate que la publication continue de la documentation numérique par le Comité des Tables annuelles facilite considérablement la préparation ou la continuation des Tables de Constantes sélectionnées, générales ou partielles.

En attendant le jour où la situation financière du Comité lui permettra d'autoriser les auteurs et éditeurs de semblables publications à utiliser ses volumes sans indemnité, l'Union considère

comme équitable, dans la situation actuelle, que ces auteurs et éditeurs s'entendent avec le Comité international pour fixer la nature et l'importance des compensations à prévoir.

d) L'Union regrette que les circonstances n'aient pas permis de réunir la Conférence Internationale prévue en 1925. Elle espère que la situation internationale permettra très prochainement au Comité des Tables de prendre les initiatives qui doivent aboutir à la réunion de cette Conférence dans les conditions indiquées en 1925 par le Conseil International de Recherches ;

e) L'Union approuve en principe les propositions qui doivent être présentées à cette Conférence. Etant données les conditions très libérales prévues dans ce programme de travail, elle espère que toutes les nations qui font partie de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée tiendront à donner leur adhésion à la convention que cette Conférence doit établir pour assurer, dans l'intérêt de la Science, la continuation du travail documentaire poursuivi depuis 1910 par le Comité International des Tables annuelles de Constantes et Données numériques de Chimie, de Physique et de Technologie ;

f) La Commission propose au Conseil que, à titre d'encouragement, un subside soit accordé à la rédaction des Tables annuelles de Constantes, à prélever sur les fonds disponibles de l'Union.

g) L'Union félicite également le National Research Council des Etats-Unis, éditeur du premier volume des International Critical Tables, ainsi que tous ceux qui, par leurs dons et par leur collaboration, ont permis cette publication.

Elle rappelle à ce sujet l'article 4 des résolutions (1), votées par elle à Copenhague en 1924 et souhaite que la coopération réalisée entre le Comité des Tables Annuelles et le Comité des International Critical Tables se continue dans l'avenir.

La Commission a en outre émis les vœux suivants :

1° Pour augmenter la diffusion des Tables annuelles dans les pays de langue anglaise, et particulièrement dans le milieu des Techniciens, la Commission suggère que, dans les volumes futurs, les textes soient donnés à la fois en anglais et en français en gardant, comme c'est le cas depuis le début, les quatre langues : allemande, anglaise, française et italienne, pour les Tables générales des Matières ;

2° La Commission suggère que, dans tous les cas où cela est possible, l'ordre des corps soit basé sur les formules chimiques

(1) Art. 4 reproduit ci-dessous :

« L'Union apprend avec intérêt que, conformément aux engagements pris à Lyon, en 1922, le Comité des Tables Annuelles a mis à la disposition du Comité américain des International Critical Tables, en outre de la documentation contenue dans ses volumes I, II, III, IV (1910-1916) toute celle des années 1917 à 1923. Elle félicite ces deux organisations de ce bel exemple de coopération internationale. Cette coopération n'est d'ailleurs que la conséquence des conventions signées à Londres en 1919, conventions qui prévoient que la publication des International Critical Tables est liée à la continuation de la publication des Tables Annuelles ».

plutôt que sur le nom. Pour les corps de Chimie organique, la Commission estime que le peu de différence existant entre les noms dans les différentes langues rend suffisant l'emploi du seul nom français.

Commission des combustibles solides.

La Commission proposa au Conseil de s'adjoindre pour la réalisation des travaux en cours :

M. A. Mora, président de la Commission des Combustibles, de Madrid; M. le Colonel Helbig, Service chimique de Guerre, Rome; M. A. Ruys, directeur des Usines d'Asphalte, Utrecht; M. Luis Bermejo, Université de Madrid; Mme M. Bakunin, professeur à l'Institut polytechnique de Naples; M. le Dr H. A. Curtis, professeur à l'Université de Yale; M. A. E. White, professeur à l'Université du Michigan, Ann Arbor; M. James R. Withrow, professeur à l'Université de l'Etat de l'Ohio.

La Commission approuva le travail publié dans son rapport de l'année précédente et souhaita de le voir poursuivi; elle manifesta le désir d'y voir joindre des commentaires ayant pour but l'unification des méthodes analytiques, l'unification de la publication des résultats sous forme de tableaux, l'unification de la classification et, autant que possible, de la nomenclature relative aux combustibles.

Commission des combustibles liquides.

La Commission, se rendant compte que le retard de ses travaux, concernant la « standardisation » des procédés analytiques des combustibles liquides, provenait de ce qu'elle n'avait pas de caractère permanent, proposa la constitution d'un Comité Permanent de Travail, comprenant les membres suivants :

Président : M. A. Ruys; *Secrétaire* : M. A. Mora; *Espagne* : MM. A. Mora, Bermejo; *Etats-Unis* : M. Anderson; *France* : M. Dupont; *Grande-Bretagne* : M. Dunstan; *Italie* : Mme Bakunin, M. Helbig; *Pays-Bas* : M. A. Ruys; *Pologne* : M. Pilat; *Roumanie* : M. Gané.

Les délégués ci-dessus remettront au secrétaire, M. Mora, copie de tous les travaux de « standardisation » officiels, établis dans leurs pays respectifs, et M. Mora remettra copie de l'ensemble à chacun des délégués.

M. Mora recueillera ensuite, et cela avant le 28 Février 1927, l'opiuion de chaque représentant. Lorsque tous ces travaux auront été réunis, le président et le secrétaire étudieront des conclusions pour les soumettre à l'approbation de la prochaine conférence de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.

Commission de bromatologie.

La Commission émit les vœux suivants :

1° Que tous les travaux concernant l'action des antiseptiques sur les vitamines soient effectués dans les divers pays, en employant

la même méthode de travail, cette méthode étant mentionnée dans le rapport présenté à la Conférence de Washington par Mme Ran doin, M. Lormand et M. Simonet. Cette méthode devra être employé en premier lieu pour la recherche de l'action de l'acide benzoïque et de l'anhydride sulfureux sur les vitamines;

2° Que dans tous les pays on rassemble. pour la prochaine Conférence, les données nécessaires pour une revision complète de la Convention de 1912, concernant l'expression des résultats de l'analyse des matières alimentaires.

Commission de la propriété scientifique et industrielle.

1° La Commission décida de demander à tous les pays qui n'avaient pas encore répondu aux questions envoyées par l'Union Internationale de le faire le plus tôt possible.

Cinq pays seulement avaient répondu au moment de la Conférence : l'Australie, l'Espagne, la France, l'Italie et la Tchécoslovaquie.

La Commission estima impossible de prendre aucune décision importante sans connaître l'opinion d'un plus grand nombre de membres de l'Union. Lorsque leurs réponses auront été reçues, le président de la Commission enverra aux divers pays un questionnaire sur des considérations nouvelles.

2° La Commission soumit néanmoins au Conseil de l'Union les suggestions suivantes :

a) Amener le public et les gouvernements de chaque pays civilisé à récompenser d'une manière suffisante les hommes de science qui, par leurs recherches, leurs découvertes ou leurs inventions, ont rendu d'éminents services à l'humanité.

b) Introduire des dispositions plus larges dans les lois relatives aux brevets existant dans tous les pays pour assurer une priorité de deux ans au delà de la date après laquelle une invention ou une découverte aura été publiée dans un livre ou une publication quelconque pouvant être facilement connue du public, à moins qu'une meilleure preuve de priorité n'ait été fournie.

Une telle mesure permettra ainsi au savant qui n'a que des moyens financiers très limités, d'avoir tout le temps de décider si son œuvre doit être protégée par un brevet ou non et d'obtenir l'aide financière nécessaire.

Une disposition semblable existe déjà dans les lois de brevets aux Etats-Unis.

Commission d'hygiène industrielle.

La Commission, après avoir pris connaissance du rapport du professeur Bartow, et étant donné l'importance de la question et le fait que, d'autre part, divers pays n'ont pas déposé de rapport, décida :

De laisser la même question à l'ordre du jour de la prochaine session; et de demander que de nouveaux rapports fussent soumis

à la Commission, établis sur les mêmes bases que celui du professeur BARTOW.

Il y aura lieu d'entreprendre une étude comparative des procédés employés aux Etats-Unis et de leur possibilité de développement en Europe. Ces possibilités devront être envisagées non seulement au point de vue de la pratique industrielle, mais encore au point de vue de l'accord avec la législation de chaque pays.

Les renseignements fournis à la présente session seront communiqués au Bureau International du Travail.

Les travaux de la Conférence furent accompagnés d'une session scientifique comportant les communications suivantes :

L'activation chimique, par le Dr Samuel C. LIND.

Réactions inverses par catalyse, par le professeur Paul SABATIER.

L'influence de traces minimes d'eau sur les équilibres de solution, et son importance au point de vue de nos substances étalons employées en colorimétrie, par le professeur Ernest COHEN.

Etude géographique de la région des Suffioni en Toscane , par le prince Ginori CONTI.

Enfin une dernière conférence fut donnée au Matinal Muséum, par le prince Ginori Conti. Elle avait pour objet :

L'utilisation du pouvoir géothermique en Toscane.

De nombreuses et superbes réceptions offertes par le Comité d'organisation américain, réunirent les délégués pendant leur séjour à Washington. Au cours de la dernière journée passée dans la capitale des Etats-Unis, les membres de la Conférence furent conviés à une émouvante excursion à Mount-Vernon, maison de Georges Washington.

Les délégués étrangers sentirent tous le prix de cette attention et s'inclinèrent avec émotion devant la tombe du grand patriote américain.

Visites d'usines.

Le Comité d'organisation de la VIIe Conférence internationale de la Chimie pure et appliquée avait organisé la visite d'un certain nombre d'usines de la région de l'Est des Etats-Unis. Les membres de l'Union internationale prirent place dans un train spécial où, durant tout le parcours, ils trouvèrent les meilleures conditions de commodité. Le voyage comprenait d'abord la visite de l'usine du Pont de Nemours, à Wilmington. Les délégués parcoururent les usines de matières colorantes et de produits intermédiaires ; ils s'intéressèrent en particulier à la fabrication de l'acide sulfurique par contact, à la fabrication de l'indigo, aux laboratoires de recherches et au laboratoire d'application des colorants. Ce laboratoire est équipé et installé pour étudier toutes les applications des matières colorantes, aussi bien aux textiles qu'au papier, au cuir, aux peintures, aux vernis, etc.

La visite suivante eut lieu à Pittsburg, à l'U. S. Steel Corporation, usine qui traite 5000 tonnes d'acier par jour. Cette usine est une des plus typiques puisqu'elle fut la première de la Carnegie

Corporation, et elle est particulièrement intéressante au point de vue de la manipulation et du laminage de l'acier.

Cette visite fut suivie de celle de la fabrique de conserves Heinz dont les cinquante-sept variétés sont célèbres dans le monde entier et qui est une usine modèle au point de vue fabrication de conserves alimentaires.

L'après-midi de cette journée fut consacrée à la visite du Bureau des Mines, de l'Institut de Pittsburg, de l'Institut Mellon et de la fondation Carnegie.

Le 18 Septembre, à Akron, la journée fut consacrée à la visite de différentes usines fabriquant le caoutchouc, telles que la Goodyear, la Goodrich, la Firestone, la Miller, ainsi qu'à l'usine du Quaker Oats, qui fabrique une farine alimentaire très répandue aux Etats-Unis, et à l'usine Knight qui fabrique le grès pour l'industrie chimique.

La journée du 20 Septembre, à Détroit, fut remplie par la visite de l'importante usine de produits chimiques et pharmaceutiques Parkes and Davis, puis, dans l'après-midi, par celle des deux usines Ford, tant de fois décrites, mais dont la description, si brillante soit-elle, ne saurait être remplacée par la vue même de cette merveilleuse application du taylorisme.

Le 21 Septembre, les membres de l'Union étaient à Buffalo et à Niagara Falls où ils purent visiter les usines utilisant la quantité d'énergie considérable fournie par les chutes.

Le lendemain, le voyage comportait une trop courte journée à Rochester, où les délégués purent visiter successivement la Rochester Gas and Electric Corporation, la Taylor Instruments Cy (fabrique d'enregistreurs de température), le Vacuum Oil Cy, la Bausch and Lomb Optical Cy. L'après-midi fut consacrée à la visite de la Compagnie Eastmann Kodak et des importants laboratoires de recherches de chimie organique que comporte cette usine.

La dernière journée du voyage fut réservée à la visite de la G. E. C° (General Electric Cy). à Schenectady, où, sous la conduite de MM. Whitney, Coolidge et Langmuir, noms universellement connus et admirés, les membres de l'Union visitèrent les installations de haut voltage et les différents laboratoires de recherches.

Le voyage prit fin le 23 Septembre et tous les délégués furent unanimes à exprimer leurs remerciements à nos amis américains pour la merveilleuse organisation de ce voyage.

Jean Voisin,

Secrétaire adjoint
de l'Union Internationale de la Chimie.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 FÉVRIER 1927.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. A. BOUTARIC, Emile-Jean GUILLOT, le LABORATOIRE DE PHARMACOLOGIE de la Faculté de médecine de Paris.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. L. LETELLIER, agrégé des sciences physiques, professeur au lycée, 46, rue Margueron, à Tours, présenté par MM. PAULIN et WURMSER.

M. Shintaro OGAWA et M. Masuo MURAKAMI, élèves du Laboratoire de Chimie Organique de l'Université impériale de Tohoku, à Sendaï (Jopon), présentés par MM. H. NOMURA et V. GRIGNARD.

M. A. BELOT. ingénieur-chimiste E. P. C. I., licencié ès sciences, 57, rue de Tolbiac, présenté par MM. TASSILLY et DUFRAISSE.

M. R. WOLFF, ingénieur-chimiste, 6, rue Victor-Cousin, à Paris, présenté par MM. A. BLANCHETIÈRE et R. MARQUIS.

M. Pierre LANGLOIS, 97, boulevard Raspail, Paris (6e), présenté par MM. HENRY et R. MARQUIS.

Est proposé pour être membre auditeur :

M. Yvon LERÈGLE, 53, boulevard de Sébastopol, à Paris, présenté par MM. HENRY et R. MARQUIS.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Dix ans d'efforts scientifiques industriels et coloniaux, édité par la Société de Chimie industrielle.

Précis d'analyse chimique quantitative, de E. Barrai (*éditeur :* J.-B. Baillière et fils).

La guerre chimique, du lieutenant-colonel Bloch (*éditeur :* Berger-Levrault).

Les sucres et leurs dérivés, de Marc Cramer (*éditeur :* G. Doin et Cie).

Electroanalytische Schnellmethoder, de A. Schleicher (*éditeur :* F. Enke, Stuttgart).

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

Nos 450 et 451, par MM. S. SABETAY et P. SCHURING, à la date du 8 février 1927; no 452, par MM. BANOS, J. CAMPARDOU et J. F. DURAND, à la date du 12 février 1927 ; nos 453 et 454 par M. J. CAMPARDOU, à la date du 14 février 1927 ; no 455, par MM. S. SABETAY et P. SCHWING, à la date du 16 février 1927.

M. Delépine demande la parole pour la communication suivante :

Le 60e Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements s'ouvrira à la Sorbonne, le mardi 19 avril 1927, à 2 heures. Les journées des mardi 19, mercredi 20, jeudi 21 et vendredi 22 avril seront consacrées aux travaux du Congrès. La séance générale de clôture aura lieu le samedi 23 avril 1927, à 2 heures. Ce Congrès a lieu sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique ; il y aurait grand intérêt pour la Société chimique, à ce que quelques-uns de ses membres y participassent, afin de montrer que la Science chimique a toujours de nombreux adeptes.

Les auteurs désireux de communiquer leurs travaux au Congrès sont priés d'en faire connaître le titre à M. G. de Bar, secrétaire général du Congrès (110, rue de Grenelle, Ministère de l'Instruction publique) ou à M. Delépine, à la Faculté de pharmacie, 4. avenue de l'Observatoire.

(Ne pas oublier de donner son adresse pour recevoir les convocations).

Cristallisation et structure des métaux et alliages.

M. Portevin développe cette question dans un exposé fort intéressant qui sera publié au *Bulletin*.

Nouvelle transposition dans la série des acides α-naphtylamine sulfoniques.

M. Wahl au nom de M. Vermeylen et au sien communique les résultats des recherches poursuivies au laboratoire de la Société des matières colorantes de Saint-Denis, et qui ont permis d'observer la transformation de l'acide péri (naphtylaminesulfonique 1.8) en acide naphtionique (acide 1.4).

Cette transposition s'opère en chauffant l'acide péri, sec et pur, au sein d'acide sulfurique concentré à une température voisine de 90°. Après une vingtaine d'heures, on verse sur la glace et on essore l'acide insoluble qui s'est précipité. Celui ci dont les caractères d'insolubilité avaient au début, pu le faire confondre avec le produit initial régénéré en est cependant très différent. Son dérivé diazoïque insoluble se décompose par l'eau bouillante en restant parfaitement limpide alors que l'acide 1.8 se transforme en naphtosultone insoluble et cristallisée.

L'analyse du produit régénéré montre qu'il s'agit d'un acide monosulfonique de la naphtylamine, par conséquent le traitement à l'acide sulfurique a provoqué une isomérisation de l'acide 1.8. La constitution du produit de transformation a été établie en remontant à la dichloronaphtaline correspondante ; elle fond à 66°,5, ce qui indique qu'il s'agit de la dichloronaphtaline 1.4 et que l'acide 1.8 s'est par conséquent isomérisé en acide 1.4. D'ailleurs le sel sodique de ce produit cristallise avec $4H^2O$, et M. Mauguin qui a bien voulu en faire l'examen cristallographique a constaté que les caractères sont ceux du naphtionate de soude. Enfin, cette constitu-

tion est encore démontrée par un ensemble de réactions chimiques.

Quant au mécanisme de l'isomérisation, il consiste sans doute dans une série d'hydrolyses et de resulfonations successives comme dans les cas étudiés par Erdmann, concernant l'isomérisation de l'acide 1.4 eu acides 1.5 et 1.6.

On comprend que l'hydrolyse de l'acide 1.8. régénérant de la naphtylamine, celle-ci par resulfonation donnera de l'acide naphtionique.

SÉANCE DU VENDREDI 11 MARS 1927.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. L. LETELLIER, A. BELOT, R. WOLFF, Pierre LANGLOIS, Shintaro OGAWA, Masuo MURAKAMI.

Est nommé membre auditeur :

M. Yvon LERÈGLE.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. BARBOT, ingénieur-chimiste I. C. P., 21, rue Lauriston à Paris, présente par MM. DELÉPINE et R. MARQUIS.

MM. Jean FRIESS, ingénieur-chimiste, 18, rue des Fraises à Strasbourg, et Jean-Baptiste HIBOU, ingénieur-chimiste à Olffendortf (Bas-Rhin), présentés par MM. P.-Th. MULLER et G. HUGEL.

M. Lucien AMY, pharmacien, interne des hôpitaux, licencié ès sciences, 249, rue de Vaugirard, présenté par MM. JAVILLIER et FABRE.

M. Pierre-A. DUBOIS, préparateur à l'École polytechnique, 11 *bis*, rue Anatole-France, Levallois-Perret (Seine), présenté par MM. G. DARZENS et DELABY.

L'INSTITUT D'HYDROLOGIE de l'École de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand, présenté par MM. FABRE et DELABY.

M. le Président informe la Société de la mort de plusieurs de nos collègues : Amaud VALEUR, ancien secrétaire-général; Daniel BERTHELOT, membre de l'Institut; le professeur V. SYNIEWSKI, de Lwov, et s'exprime ainsi :

C'est avec une douloureuse surprise que nous avons appris le brusque décès de Daniel BERTHELOT. Bien que ses travaux se soient orientés principalement vers la Physique, il a puissamment contribué au développement de la Chimie, en mettant au service de celle-ci des techniques ou des idées empruntées à celle-là. Il a poursuivi l'œuvre de son illustre père par ses recherches de Chimie agricole et de photochimie; et il l'a heureusement complétée.

Sans entrer dans le détail des nombreuses réactions qu'il a étudiées à ce sujet, je rappellerai la grande loi photochimique qui

résulte de ses observations, et dont il avait puisé l'inspiration dans le principe de Carnot : *Lorsqu'une réaction se produit spontanément à une température* T *à l'abri de la lumière, elle ne peut se produire à une température plus basse* t, *sous l'influence de la lumière, que si la température de la source lumineuse est supérieure à* **T**.

Cette loi restera un guide des plus précieux pour les recherches qui pourront être entreprises dans le domaine de la photo-synthèse. Elle doit figurer parmi les lois fondamentales de l'action chimique.

Daniel Berthelot doit être considéré, d'autre part, comme le fondateur de la volumétrie physico-chimique, qui a pris une si large place dans l'analyse chimique durant ces dernières années. C'est lui en effet qui, le premier, a proposé de suivre par des mesures de résistance électrique les réactions réalisées avec des liqueurs titrées. Les résultats étant portés sur un diagramme, la fin de la réaction est accusée par un changement de direction de la courbe, formée de branches sensiblement linéaires. On sait tout le parti pratique que M. Dutoit a tiré d'abord de ce principe. La méthode a été depuis généralisée à l'extrême, ayant été étendue à la plupart des propriétés physiques, directement mesurables, des solutions.

Enfin, c'est Daniel Berthelot qui posa les principes de la détermination précise des poids atomiques à partir des densités gazeuses.

A ce sujet, ce n'est pas seulement au nom de la Société chimique de France mais encore à celui de la Commission internationale des éléments chimiques que je rends hommage à la mémoire du grand physico-chimiste dont nous déplorons aujourd'hui la perte.

L'hypothèse d'Avogadro implique que les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits. Ce n'est là qu'une approximation, à la vérité suffisante lorsqu'il s'agit de choisir entre divers poids moléculaires possibles. Mais la détermination des densités gazeuses ne saurait suffire sans corrections spéciales lorsqu'elle vise à fixer un poids atomique avec précision. Il faut en outre connaître comment la dilatation et la compressibilité du gaz étudié s'écartent des lois de Gay-Lussac et de Mariotte. En d'autres termes, il s'agit d'appliquer l'hypothèse d'Avogadro dans les strictes conditions où elle est correctement applicable, et qui sont celles où le gaz considéré se comporte comme un gaz parfait.

Les travaux de M. Leduc, ceux de Ph.-A. Guye et de son école, qui dérivent de ceux de Daniel Berthelot, sont présents à la mémoire de tous. La concordance entre les poids atomiques déduits des densités gazeuses et les poids atomiques déduits des méthodes purement chimiques est admirable. Elle témoigne de la pénétration de l'esprit scientifique dont était animé Daniel Berthelot.

La photo-synthèse, la volumétrie physico-chimique, le calcul des poids atomiques à partir des densités gazeuses, tels sont dans le domaine chimique les magnifiques titre de gloire de Daniel Berthelot. Un seul d'entre eux suffirait à mettre ce savant au premier rang des chimistes de ce temps.

Le Président donne ensuite lecture des paroles suivantes qu'il a prononcées sur la tombe de A. Valeur, au nom de la Société chimique.

Messieurs,

Amand Valeur laissera parmi nous le souvenir d'un cœur toujours droit, d'un homme foncièrement actif, d'un savant des plus éminents. A la Société Chimique où il exposa tant de belles recherches, et à laquelle il consacra si généreusement une si large part de son activité, il était apprécié et aimé de tous. Il y avait acquit rapidement cette autorité qui est inséparable d'un grand talent. Nous admirions en lui la sûreté de son jugement, la hauteur de ses vues, la précision de ses idées, la clarté et l'élégance de sa parole; et nous avions pour l'homme autant d'admiration et d'estime que pour le savant.

Les travaux dont il a enrichi la science, et qui font le plus grand honneur à la science française, ont été successivement exposés par lui à la Société Chimique.

Ses premières recherches, entreprises sous la direction de l'illustre Marcellin Berthelot, se rapportèrent à la thermochimie des quinones, des hydroquinones et des quinhydrones. Elles ouvrirent, et fermèrent pratiquement, cet important chapitre de la science de l'énergie des fonctions organiques. C'est à cette occasion qu'il prépara toute une série de quinhydrones mixtes, qui devaient lui permettre de fixer définitivement la constitution de la quinhydrone, et qu'il entreprit l'étude des quinones-oximes et des carbures nitrés.

Le titre de Docteur consacra ces travaux qui faisaient pressentir le Maître que devait être bientôt Amand Valeur. Je ne saurais entrer dans le détail des nombreuses recherches qu'il fit dans le domaine touffu de la Chimie organique, j'en rappellerai seulement les lignes principales. Du tétra-iodo-éthylène, il passa aux alcools bitertiaires jusqu'alors inconnus. Leur préparation réalisée par l'action des organo-magnésiens mixtes de Grignard, soit sur des éthers d'acides bibasiques, soit sur des dicétones, lui permit d'en établir la constitution. Il en décrit les dérivés et principalement leurs produits de déshydratation. Mais la partie culminante de son œuvre, celle qui devait le plus longtemps retenir son attention et canaliser son activité se rapporte à la spartéine qu'il étudia durant 10 ans avec M. Ch. Moureu. Il ne fallait pas moins que la longue collaboration de ces deux Maîtres éminents pour assujettir cet alcaloïde rétif aux disciplines communes de la chimie organique, pour établir qu'il est une base bitertiaire, que sa stéréo-isomérie est imputable à l'azote, que le spartéilène qui en dérive est un carbure 6 fois éthylénique admettant une chaîne pipéridique alors que l'isospartéine, isomère de la spartéine, admet une chaîne pyrrolidique.

La portée des travaux d'Amand Valeur ne saurait ressortir de ces indications trop sommaires, et il ne suffira pas pour pallier à l'insuffisance de mes souvenirs de faire allusion au parti que le celèbre Wilstaetter a tiré des travaux de Valeur sur les paraquinones.

Parallèlement à ses recherches de science pure, Amand Valeur laisse une œuvre didactique de la plus haute portée, je veux parler du *Traité de Chimie organique* qui associe désormais son nom à celui de M. Béhal. Cette œuvre puissante est la plus complète et la plus ordonnée qui ait été écrite dans ce genre. Elle est de celles qui font à l'Etranger la réputation de la clarté et de l'intelligence française. Ce livre d'apparence si austère a été lu et est lu encore, dans le monde entier avec passion. Il est, pour les chimistes organiciens, le livre de chevet, et pour les autres une inépuisable mine de documents et d'idées. A notre époque, il faut un rare désintéressement et un immense amour de la science pour écrire un livre tel que le *Traité de Chimie organique*. Ce beau livre, unique en son genre, fixe un moment admirable de l'histoire de la Chimie organique, et suffirait à lui seul à immortaliser le nom d'Amand Valeur.

La recherche purement scientifique, l'enseignement auquel notre collègue et ami s'était voué si ardemment ne suffisaient pas à son extraordinaire activité, à son dévouement sans limites. Je ne puis que rappeler en passant sa brillante carrière de pharmacien et les éminents services qu'il a rendus à l'Industrie française comme directeur scientifique des Etablissements Poulenc. J'ai hâte de rendre hommage aux qualités qu'il a déployées comme Secrétaire général de la Société chimique de 1912 à 1920, c'est-à-dire durant l'époque trouble où notre malheureux pays fut si durement éprouvé et où la Société chimique connut, comme le reste, les heures les plus sombres de son histoire. Il a fallu la foi qu'eut Amand Valeur dans les destinées de notre pays et dans l'avenir de la Science française pour que la Société chimique sortit indemne de l'épreuve.

Par ses travaux, par son dévouement, par sa foi dans la Science, Valeur s'est acquit des droits à notre reconnaissance. C'est avec émotion que je salue la mémoire du savant et de l'ami qui prématurément nous a quitté de façon si brusque et que je prie les siens d'agréer la part que la Société chimique de France et son président prennent à leur douleur.

M. le Président informe la Société que Charles GRAEBE, chimiste allemand, est mort le 19 janvier 1927, à Francfort, à 86 ans. Il fit en commun avec Liebermann la synthèse de l'alizarine; puis de nombreux travaux, en particulier sur la phénanthrène-quinone, l'acénaphtène-quinone; les carbures colorés. Il fut quelque temps professeur à l'École de Chimie de Genève.

Transposition dans la série des α-glycols secondaires-tertiaires aromatiques (migration du radical benzyle).

Mlle J. LÉVY et M. LAGRAVE exposent les conclusions auxquelles les ont conduit les résultats obtenus dans la déshydratation du benzyldiphénylglycol.

Ce glycol se déshydrate sous l'influence de l'acide oxalique à 50 0/0 avec élimination de l'oxhydryle tertiaire, en donnant deux

produits, l'un le triphényl-1.1.2-propanal-3, par migration du benzyle :

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C\,|OH|\,CO\,|H|\!<\!\begin{matrix} CH^2C^6H^5 \\ H \end{matrix} \xrightarrow[\text{à 50 0/0}]{\text{Ac. oxal.}} \begin{matrix} C^6H^5CH^2 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO$$

l'autre, la triphényl-1.1.3-propanone-2, par migration d'un atome d'H qui peut être aussi bien l'hydrogène de l'oxhydryle que l'H non oxhydrylique :

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>C\,\vdots OH \vdots\,COH\!<\!\begin{matrix} CH^2C^6H^5 \\ H \end{matrix} \xrightarrow[\text{à 50 0/0}]{\text{Ac. oxal.}} \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CHCOCH^2C^6H^5$$

Cette seconde réaction offre non seulement la possibilité d'un double mécanisme (migration de l'un ou de l'autre des deux hydrogènes envisagés ci-dessus) mais elle peut résulter également d'un mécanisme plus complexe que celui indiqué par la formule (II). En effet, il a été constaté que le triphénylpropanal formé dans la réaction (I) peut se transformer par SO^4H^2 concentré en triphénylpropanone :

$$\text{(III)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO \xrightarrow[\text{conc.}]{SO^4H^2} \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CHCOCH^2C^6H^5$$

Il est donc possible que la triphénylpropanone formée à partir du benzyldiphénylglycol ait 3 origines : une d'après le schéma (III) et deux d'après le schéma (II). Quoi qu'il en soit, la réaction (I) n'en existe pas moins d'une manière indépendante.

Or, de cette réaction transpositrice, on peut tirer les deux conclusions suivantes : 1° La transposition que nous avons appelée semihydrobenzoïnique peut également se produire pour des glycols de structure analogue, comme le benzyldiphénylglycol, mais non rigoureusement hydrobenzoïnique; 2° dans cette réaction, le benzyle, opposé à un hydrogène, émigre au moins aussi facilement que cet hydrogène.

Influence des capacités affinitaires des radicaux phényle et anisyle sur l'orientation de diverses réactions.

Au nom de Mlle Lévy et au sien, M. Tiffeneau expose les résultats différents que fournissent quelques réactions concernant les dérivés du type : Ar-CH=C(CH³)² ainsi que les oxydes d'éthylène et les glycols correspondants, suivant que Ar est un phényle ou un anisyle.

Dans la fixation de IOH sur la liaison éthylénique de ces dérivés, I se porte sur le carbone voisin de l'Ar quand celui-ci est un phényle et sur le carbone éloigné quand Ar est un anisyle. Cette fixa-

tion est prouvée parce que, ultérieurement, par élimination de HI, on obtient deux transpositions différentes, l'une semi-pinacolique (I) l'autre semihydrobenzoïnique :

$$\underset{(I)}{C^6H^5\text{-}CH{=}C(CH^3)_2} \rightarrow C^6H^5\text{-}CHI\text{-}COH(CH^3)_2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH^3$$

$$\underset{(II)}{Anis.\text{-}CH{=}C(CH^3)_2} \rightarrow Anis.\text{-}CHOH\text{-}CI(CH^3)_2 \rightarrow CHO\text{-}C(Anis.)(CH^3)(CH^3)$$

Dans la déshydratation des glycols correspondants par la seule intervention de la chaleur, c'est l'oxhydryle secondaire qui s'élimine dans le cas où Ar est un anisyle (IV) et c'est le tertiaire quand Ar est un phényle (III). De même la rupture de l'oxygène pontal des oxydes d'éthylène a lieu du côté du carbone voisin de Ar quand celui-ci est un anisyle (IV) et de l'autre côté quand Ar est un phényle (III).

(III) $C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C\,\vdots OH\vdots\,(CH^3)_2$ → $CHO\text{-}C(C^6H^5)(CH^3)(CH^3)$ ← $C^6H^5\text{-}CH\text{-}C(CH^3)_2$ (pont O)

(IV) $Anis.\text{-}CH\,\vdots OH\vdots\text{-}COH(CH^3)_2$ → $Anis.\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH^3$ ← $Anis.\text{-}CH\text{-}C(CH^3)_2$ (pont O)

Il résulte de tous ces faits que non seulement la capacité affinitaire du radical anisyle est, comme on le savait déjà, supérieure

(1) Dans le mémoire où ces réactions ont été décrites (v. ce *Bull.*, 1926, t. 39, p. 776 à 779) le produit de la réaction IV avait été considéré par analogie avec la réaction III comme un aldéhyde et, réciproquement, le produit de la réaction II considéré par analogie avec la réaction I comme une cétone. Les identifications directes faites ultérieurement montrent que ces résultats antérieurs doivent être modifiés comme ci-dessus.

à celle du phényle, mais que, par rapport à la capacité affinitaire de deux radicaux méthyle, on peut écrire :

H + Anisyle > Méthyle + Méthyle > H + Phényle

A la suite de cette communication, une discussion s'engage à laquelle prennent part MM. Bougault, Urbain, Prévost, Dufraisse.

Présentation d'un échantillon de glucinium fondu.

M. J.-M. Schmidt expose les observations qu'il a faites en préparant du glucinium fondu par le procédé de Stock, Praetorius et Priess, basé sur l'électrolyse à 1350° d'un mélange de fluoglucinates alcalin et alcalino-terreux.

Il a introduit dans ce procédé quelques modifications qui lui permettent, en particulier, de conduire l'électrolyse sans fluorure alcalin et avec un seul mélange de fluorures, celui qui correspond à la formule F^6Gl^2Ba.

Il a préparé ainsi une quantité notable de glucinium fondu avec un rendement moyen en courant de 76 0/0 et un titre en glucinium qui atteint 99,2 0/0 sans que la purification des matières premières ait été poussée très loin.

Le glucinium se montre beaucoup plus stable vis-à-vis des agents chimiques et en particulier de l'oxygène qu'on ne le croit généralement. C'est un métal très dur, mais dont la dureté varie beaucoup avec l'état de recuit. Exemple :

Δ (dureté Brinell)	=	162	pour un échantillon recuit à		700°
Δ —	=	131	—	—	1000
Δ —	=	76,9	—	—	1200

La refusion du glucinium présente des difficultés analogues à celles qu'on rencontre pour l'aluminium. La soudure électrique, semble, par contre, facile.

M. Schmidt se propose de poursuivre l'étude de ce sujet.

Sur la sulfonation de l'anthraquinone et le rôle catalytique du mercure.

On sait que dans la sulfonation de l'anthraquinone, le groupe SO^3H s'introduit en 2 ou β lorsqu'elle est effectuée par SO^4H^2 ou l'oléum, seuls. En présence de mercure, on obtient l'isomère 1 ou α-sulfonique. Pour expliquer l'influence catalytique du mercure, Martinet et Roux (*C. R.*, t. **172**, p. 385; 1921) ont supposé que le groupe SO^3H s'introduit d'abord en α et que sous l'action de la chaleur il migre en β, la vitesse de transposition étant de l'ordre de la vitesse de sulfonation. En présence de Hg, la vitesse de sulfonation est augmentée, et celle-ci se fait à température plus basse, ce qui permet d'isoler l'acide α. Ces auteurs déduisent de leur hypothèse qu'en chauffant l'acide α avec SO^4H^2, on doit le transposer en β, et qu'en sulfonant l'anthraquinone à plus haute température, dans les conditions de préparation de l'acide β, mais en présence

de Hg, c'est aussi l'acide β qu'on doit obtenir avec un rendement supérieur et beaucoup plus rapidement que dans la sulfonation usuelle. Leurs expériences seraient d'accord avec cette manière de voir.

M. André MEYER a répété les essais de Martinet et Roux et ne peut s'associer à leurs conclusions.

1° En chauffant l'α-anthraquinone-sulfonate de K avec SO^4H^2 100 0/0 à 180°, on retrouve le produit initial, même en prolongeant la chauffe pendant 7 heures. L'action du chlore naissant, suivant la méthode de Ullmann, transforme le produit ainsi traité en α-chloranthraquinone, f. à 162°, avec le même rendement que le corps de départ.

2° La transposition a lieu, au contraire, quantitativement, lorsqu'on ajoute une petite quantité de SO^4Hg; elle est complète au bout de 1 h. 1/2 de chauffage. L'acide β obtenu est identifié par transformation en β-chloranthraquinone, f. à 210°.

La *présence* du Hg est donc indispensable pour effectuer l'isomérisation, contrairement aux suppositions de Martinet et Roux.

Il est vraisemblable que le sel de Martinet et Roux était impur et renfermait des traces de mercure provenant de sa préparation. En effet, lorsqu'en partant d'un sel α, auquel on n'ajoutait pas spécialement de catalyseur, on a observé la transposition α ⟶ β, la recherche du mercure dans l'échantillon expérimenté était alors positive.

Pour expliquer cette transposition, M. André Meyer admet qu'en présence de Hg, il se produit une hydrolyse de l'acide α-sulfonique, donnant naissance à de l'anthraquinone :

SO^3H (1) ; CO ; CO + H^2O ⟶ CO ; CO + SO^4H^2

Acide α

⟶ CO ; CO ; (2) —SO^3H + H^2O

Acide β

L'anthraquinone ainsi libérée, se sulfonera en β, si la concentration et la température le permettent, l'acide β étant le produit stable dans ces conditions.

L'expérience suivante rend cette explication très vraisemblable. En chauffant de l'α-sulfonate de K avec SO^4H^2 à 80 0/0, à 180°, en présence de SO^4Hg, on observe en effet une sublimation d'anthraquinone. Après 1 h. 1/2 de chauffage, la liqueur, diluée, abandonne de l'anthraquinone (1/3 de la quantité théorique). Par action du

chlore naissant, les eaux-mères acides donnent un mélange d'α et de β-chloranthraquinone, qu'on sépare par cristallisation dans le benzène (65 0/0 d'α pour 35 0/0 de β). L'acide α a donc subi une hydrolyse partielle, et l'anthraquinone résultante n'a pu être qu'incomplètement sulfonée en β, par suite de la concentration trop faible en SO^4H^2.

M. Meyer a finalement sulfoné l'anthraquinone à 160° avec son poids d'oléum à 50 0/0 de SO^3, pendant 1 h. 1/2, suivant les indications de Martinet et Roux, en présence de SO^4Hg, afin de vérifier, si, comme ils le prétendent, on obtiendrait dans ces conditions l'acide β. Mais la majeure partie du produit de sulfonation est constituée par de l'acide α, à côté d'une quantité relativement élevée d'acides disulfoniques 1.5 et 1.8 et d'une petite quantité d'acide trisulfonique. Il n'a pas été possible de déceler l'acide β en quantité appréciable.

L'analyse et l'identification des différentes fractions (obtenues par précipitations fractionnées du produit de la sulfonation à l'état de sels de K et de Na) ont été faites par transformation en sels d'aniline d'une part, et en chloranthraquinones, d'autre part. On retrouve 17 0/0 d'anthraquinone non sulfonée, 57 0/0 à l'état d'acide α monosulfonique, 20 0/0, d'acides disulfoniques 1.5 et 1.8 et 3 0/0 d'acide trisulfonique.

En résumé, des observations de M. Martinet et Mlle Roux il subsiste le fait très intéressant de l'isomérisation de l'acide α eu acide β, mais dont le mécanisme est tout autre qu'ils l'avaient supposé. En ce qui concerne la sulfonation de l'anthraquinone elle-même, il n'y a rien à modifier des données classiques de la littérature scientifique et technique.

La fixation du brome sur les carbures érythréniques.

M. Prévost expose ce qui suit :

La fixation de deux atomes de brome se fait en 1.4 sur les carbures acycliques ainsi que sur les cycladiènes, en 1.2 sur le diphénylérythrène 1.4. Elle a lieu en 1.6 sur l'hexatriène et non en 3.4 comme on l'admettait généralement sur la foi de M. P. Van Romburgh, trompé par la formule erronée :

$$CH^2{=}CH{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}CH^2$$

que M. Griner donne au bromure solide donné par le divinylglycol et PBr^3.

En effet, j'ai montré que le vinylglycol et le divinylglycol donnent respectivement sous l'action du bromure de phosphore les dibromhydrines :

$$CH^2Br{-}CH{=}CH{-}CH^2Br \quad \text{et} \quad CH^2Br{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH^2Br$$

et non les éthers dibromhydriques de ces glycols, ce qui vérifie l'assez grande généralité de la transposition :

$$\text{(I)} \quad \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>CBrCH{=}CH^2 \longrightarrow \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH^2Br \quad \text{(II)}$$

Cette transposition dont on connaissait divers exemples s'explique bien dans l'hypothèse de la semi-polarité de la double liaison éthylénique : le brome de bromures d'allyle substituées I ou II, très mobile est ionisé négativement, le reste de la molécule positivement, de sorte que la molécule activée est :

$$\left(\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\overset{+}{C}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2}\right),\quad \overset{-}{Br}$$
(1) (2) (3)

Dès lors, le brome à l'état de repos peut s'attacher plus particulièrement à l'un des atomes de carbone (1) ou (2), d'où une véritable tautomérie des bromures I et II, comme l'affirme Claisen et j'en ai rencontré quelques exemples.

Mais le bromure n'est le plus souvent connu que sous la forme II, la plus stable en général, laquelle se fait par isomérisation de l'autre à une température suffisante, et correspond tant aux constantes physiques qu'à la plupart des réactions.

Avant leur combinaison le brome et l'érythrène s'ionisent ainsi :

$$\overset{+}{Br}-\overset{-}{Br}$$

$$\overset{-}{CH^2}-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2}$$
(1) (2) (3) (4)

Sont donc possibles les fixations en 1.2 et en 1,4. (Il convient en effet d'éliminer une fixation en 2.3 laquelle correspondrait à une orientation tout à fait improbable de la molécule de brome ionisée. dans le champ créé par l'ionisation de la molécule d'érythrène.)

Le bromure 1.2 peut subir la transposition 1.2 → 1.4 ainsi :

$$CH^2Br-CHBr-CH=CH^2 \rightarrow CH^2Br-\overset{+}{CH}(-Br)-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2} \rightarrow$$
(1) (2) — (1) (2)

$$CH^2Br-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2}\overset{-}{Br} \rightarrow CH^2Br-CH=CH-CH^2Br$$
(1) (4) — (1) (4)

On obtient bien en effet des bromures 1.4 par l'intermédiaire d'un bromure 1.2 comme l'a montré M. Griner dans le cas de l'érythrène.

Dans le cas de l'hexatriène, l'ionisation préalable est :

$$\overset{-}{CH^2}-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH^2}$$
(1) (2) (3) (4) (5) (6)

et sont possibles les fixations en 1.2, 3.4, 1.4, 1.6, les trois premières conduisant à des formes instables, susceptibles de s'isomériser en bromure 1.6. Dans le cas du diphénylérythrène 1.4, l'ionisation est non plus alternée, mais symétrique :

$$C^6H^5-\overset{+}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{-}{CH}-\overset{+}{CH}-C^6H^5$$
(1) (2) (3) (4)

La seule fixation possible est en 1.2, l'isomérisation 1.2 → 1.4 difficile, car le brome fixé sur le carbone n° 2 est très peu ionisé du fait de C^6H^5 en β.

La théorie de l'ionisation de la liaison éthylénique ne permet pas à elle seule de trancher d'une façon certaine entre une fixation directe en 1.4 et une fixation en 1.2 suivie de l'isomérisation 1.2 → 1.4, puisqu'elle n'est en contradiction avec aucun de ces phénomènes. Elle indique cependant que la fixation de brome moléculaire est plus probable en 1.2, car les deux atomes de brome ionisés + et — sont encore voisins au moment de l'addition, et tendent à se fixer sur deux carbones eux aussi rapprochés; la fixation de H^2 moléculaire se fait de même comme l'a montré M. Vavon dans des cas assez voisins.

D'autres raisons militent en faveur d'une fixation préalable en 1.2.

1° M. Griner a pu isoler un dibromure 1.2 dans le cas de l'érythrène.

2° Mes recherches sur l'érythrol et le divinylglycol ont montré la facilité de l'isomérisation 1.2 → 1.4 dans des cas où la position 1.2 n'était pas douteuse.

3° Dans le cas des diméthylérythrènes 1.4, j'ai montré que les deux doubles liaisons conjuguées se broment comme si elles étaient indépendantes; il y a transbromuration successive de chacune d'elles, et non bromuration en 1.4 suivie d'une fixation en 2.3.

Conclusion. — Il semble que tous les érythrènes fixent d'abord 2 atomes de brome en 1.2, l'obtention de bromure 1.4 généralement observée provient d'une isomérisation ultérieure qui peut être plus ou moins aisée suivant la nature des substitutions de la molécule, mais il semble que qualitativement on soit en présence d'un mécanisme unique, et la théorie de Lowry rend compte des petites divergences quantitatives que l'on observe.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 41. — Sur la chaleur de vaporisation et l'association de l'acide fluorhydrique; par M. Nicolas de KOLOSSOWSKY.

(7.2.1927.)

I. — Chaleur de vaporisation.

La question de la grandeur de la chaleur de vaporisation de l'acide fluorhydrique ne peut pas être considérée définitivement résolue, comme on peut facilement s'en convaincre. en lisant, par exemple, l'article correspondant dans le fascicule 5 de la dernière

édition du *Traité de Chimie inorganique* de Gmelin (1), qui vient de paraître. La cause de cette incertitude réside, d'une part, dans les difficultés d'une détermination expérimentale directe de cette grandeur, et d'autre part, dans l'inexactitude des calculs, provenant de l'association de la vapeur de l'acide fluorhydrique.

Le premier essai d'une détermination de cette grandeur a été effectué par Guntz (2), en 1883, qui a mesuré les chaleurs de dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique liquide et gazeux, d'où il déduit par différence pour la chaleur de vaporisation le chiffre 7200 (3) cal. par gramme-molécule (M = 20). Les considérations, qu'on trouve dans le traité de Gmelin, sur la nécessité d'admettre une valeur au moins double de ce nombre, présentent peu d'intérêt, attendu qu'elles concernent seulement la question purement formelle de la *chaleur moléculaire* de vaporisation et ne touchent en rien le fond des choses.

En 1924, J. Simons (4) a montré que les tensions de vapeur p de l'acide fluorhydrique en fonction de la température absolue T peuvent être représentées très exactement par la formule empirique :

$$lg\,.\,p = 7{,}37 - \frac{1315}{T} \qquad (1)$$

où $lg.p$ représente le logarithme *décimal* de la tension de vapeur en mm. de mercure, ce que j'ai vérifié tout spécialement, en recalculant plusieurs exemples.

En comparant cette formule empirique avec l'équation de Clausius-Clapeyron intégrée :

$$ln\,.\,p = \text{const.} - \frac{M\rho}{ART} \qquad (2)$$

Simons trouve pour la chaleur moléculaire de vaporisation de HF la valeur suivante :

$$M\rho = 1315\,AR = 1315 \times 1{,}988 = 2615 \text{ cal. par gr.-mol.}$$

mais il remarque immédiatement que ce chiffre est privé de toute signification physique, attendu qu'à la température d'ébullition la vapeur de l'acide fluorhydrique n'obéit pas aux lois des gaz parfaits, comme le suppose l'équation (2).

Je me joins complètement à cette opinion, mais je dois remarquer, en outre, que le calcul de Simons est entaché d'une erreur, qui a complètement faussé le résultat. En effet, l'équation de Clausius-

(1) *Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.* 8e Auflage. System Nummer 5. Fluor, 1926, p. 36.

(2) Guntz, *C. R.*, 1883, t. 96, p. 1659 et *Ann. chim. et phys.*, 1884 (6), t 3, p. 13.

(3) Dans les *C. R.* 7240 cal.

(4) J. Simons, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 2182.

Clapeyron intégrée contient le logarithme népérien (*ln*) et non pas le logarithme décimal (*lg*), comme la formule empirique (1) et pour cette raison les deux expressions ne sont pas directement comparables. Pour effectuer cette comparaison il est nécessaire de multiplier préalablement les deux membres de l'équation (2) par $ln.10 = 2{,}3026$ et alors nous trouverons pour la chaleur moléculaire de vaporisation de HF le chiffre suivant :

$$M\rho = 1315 \times 2{,}3026 \times 1{,}988 = 6279 \text{ cal. par gr.-mol.}$$

qui concorde déjà beaucoup mieux avec celui de Guutz.

Enfin, remarquons en passant, que l'application de la règle de Trouton conduit également à une valeur de $M\rho$ peu éloignée du chiffre précédent. En effet, la témpérature d'ébullition de l'acide fluorhydrique sous pression normale étant de $+ 19^\circ{,}4$, on a donc :

$$M\rho = 21\,T = 21\,(273{,}1 + 19{,}4) = 6143 \text{ cal. par gr.-mol.} \; (*)$$

Mais néanmoins, malgré la concordance approximative de ces trois chiffres (7200, 6279 et 6143) il semble qu'ils s'éloignent tous considérablement de la valeur réelle de la chaleur latente de vaporisation du fluorure d'hydrogène et que cette valeur se rapproche le plus du chiffre de Simons, obtenu au moyen d'un calcul erroné. Cela provient de ce que l'association de la vapeur doit diminuer la chaleur de vaporisation et que par conséquent les chiffres trouvés, en ne tenant pas compte de cette circonstance, sont incontestablement trop hauts.

II. — Calcul thermodynamique.

Pour démontrer cette proposition il suffit d'appliquer à l'exemple considéré la formule thermodynamique exacte :

$$\rho = AT\,(v_g - v_l)\,\frac{dp}{dT} \qquad (3)$$

où v_g et v_l représentent respectivement les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide.

Une légère extrapolation graphique des données expérimentales de Thorpe et Hambly (5), relatives aux densités de la vapeur du fluorure d'hydrogène, nous conduit pour la température d'ébullition ($+ 19^\circ{,}4$), au chiffre :

$$d_g = 2{,}15 \pm 0{,}10$$

* D'après la règle de Troulon révisée par Nernst on aurait :

$$M\rho = 9{,}5\,T\,lg.\,T. - 0{,}007\,T^2 = 6254 \text{ cal. par gr. mol.}$$

(5) Thorpe and Hambly, *Journ Chem. Soc.*, 1888, t. **53**, p. 765 et 1889, t. **55**, p. 163.

(6) $M = 28{,}94 \times 2{,}15 = 62$ (au lieu de 60).

(la densité de l'air étant prise pour unité), qui correspond approximativement à la formule moléculaire H^3F^3 (6) et qui donne pour le volume spécifique de la vapeur à cette température le nombre :

$$v_g = 0.385 \pm 0,018 \ \frac{\text{litr.}}{\text{gr.}}$$

Pour le volume spécifique du liquide nous avons le chiffre $v_l = 0,001$ (à 0,0001 près) et par conséquent :

$$v_g - v_l = 0,384 \pm 0,018 \ \frac{\text{litr.}}{\text{gr.}}$$

Enfin par différenciation de la formule empirique de Simons, nous obtenons :

$$\frac{d \cdot ln \cdot p}{d\text{T}} = 2,3026 \ \frac{d \cdot lg \cdot p}{d\text{T}} = \frac{2,3026 \times 1315}{\text{T}^2} = \frac{3028}{\text{T}^2}$$

et par conséquent, en posant $p = 1$ atm., nous trouvons :

$$\frac{dp}{d\text{T}} = \frac{3028\,p}{\text{T}^2} = \frac{3028}{(273,1 + 19,4)^2} = 0,0354 \ \frac{\text{atm.}}{\text{deg.}} \ (7)$$

Maintenant en introduisant toutes ces données dans la formule (3) et en tenant compte que l'équivalent thermique du travail $A = 24,223 \ \frac{\text{gr.} - \text{cal.}}{\text{lit.} - \text{atm.}}$, on a :

$$\rho = 24,223\,(273,1 + 19,4)\,(0,384 \pm 0,018)\,0,0354$$
$$= 96,31 \pm 4,52 \text{ cal. par gr.}$$

et par conséquent pour la chaleur moléculaire de vaporisation on trouve le chiffre suivant :

$$\text{M}\rho = 20,008\,(96,31 \pm 4,52) = \mathbf{1927} \pm 90 \text{ cal. par gr.-mol.}$$

Il est évident que cette grandeur est indépendante de ce que la vapeur n'obéit pas aux lois des gaz parfaits et représente par conséquent la valeur thermodynamique réelle de la chaleur de vaporisation de l'acide fluorhydrique.

Il y a lieu de rappeler ici, que la valeur thermodynamique de la chaleur de vaporisation se distingue parfois légèrement de la valeur expérimentale (par exemple pour le benzène, l'alcool éthylique, etc.) et il faut alors chercher l'explication de ces écarts observés dans l'inexactitude de certaines données expérimentales, qui ont servi

(7) Ce chiffre est très voisin des grandeurs correspondantes pour l'eau (0,0358), pour l'alcool (0,0357), pour le benzène (0,0358), etc., à leurs points d'ébullition respectifs

au calcul. Mais dans l'exemple considéré il est impossible d'expliquer la discordance énorme entre la valeur thermodynamique (1927) et la valeur quasi-expérimentale de Guntz (7200) par l'inexactitude dans les mesures des densités, ou des tensions de vapeur. La seule explication, qui peut être invoquée pour donner raison à cette discordance, consiste, semble-t-il, en ce qu'on ne peut pas être absolument certain que l'acide fluorhydrique gazeux, qui a servi à Guntz pour la détermination calorimétrique de la chaleur de dissolution, était réellement au même état d'association que la vapeur saturée à la température d'ébullition et que par conséquent une certaine quantité de chaleur supplémentaire pouvait bien avoir pour origine la formation des molécules associées.

Il est donc incontestable qu'une détermination calorimétrique *directe* de la chaleur de vaporisation de cette substance présenterait un grand intérêt.

III. — Association a l'état liquide.

Maintenant si nous combinons la règle de Trouton :

$$\frac{M\rho}{T} = 21$$

avec l'équation d'état des gaz parfaits, écrite sous la forme suivante :

$$M v_g = 0,082 \, T \text{ litr.-atm.}$$

p étant égal à 1 atm., nous obtenons :

$$\frac{\rho}{v_g} = \frac{21}{0,082} = 256 \qquad (4)$$

où bien approximativement :

$$\frac{\rho}{v_g} = \frac{\rho}{v_g - v_l} = AT\frac{dp}{dT} = 256 \qquad (5)$$

Cette formule a été trouvée par P. De Heen (8) et vérifiée par lui sur un certain nombre d'exemples. La vérification a montré que la relation est approximativement exacte pour les liquides normaux, pour lesquels on obtient des chiffres, variant dans les limites de 250 à 280, tandis que pour les liquides associés, tels que l'eau et l'alcool, on arrive à des chiffres sensiblement supérieurs (320-340). Cela est tout naturel, car une quantité de chaleur supplémentaire doit être dépensée pour rompre les liens qui unissent les molécules simples en complexes associés. En désignant par r, cette dernière

(8) P. De Heen. Recherches touchant la physique comparée et la théorie des liquides, Paris et Louvain, 1888, (3), p. 165.

quantité de chaleur, nous aurons évidemment :

$$r = \rho - 256\, v_g \quad (6)$$

En calculant cette chaleur de décomposition des agrégats associés au sein des liquides, nous arrivons, par exemple, aux résultats suivants :

Liquide	v_g	ρ	r	Mr
Ean	1,671	539	112	2020
Alcool méthylique	0,8177	263	54	1730
— éthylique	0,6061	208	53	2440
— propylique	0,4851	163	39	2340
Pentane normal	0,3321	85	0	—
Benzène	0,3602	94	+ 2	—
Éther éthylique	0,3163	85	— 4	—

La dernière colonne de ce tableau contient les chaleurs de dissociation moléculaires (9). Nous voyons donc, en effet, que pour les liquides associés, tels que l'eau et les alcools saturés, r et Mr possèdent certaines valeurs positives, tandis que pour les substances non associées ces chaleurs sont pratiquement nulles.

Maintenant si nous appliquons les formules (4) et (6) à l'acide fluorhydrique, nous arrivons à un résultat remarquable :

$$\frac{\rho}{v_g} = \frac{96,31 \pm 4,52}{0,385 \pm 0,018} = 250$$

et $$r = 96,31 \pm 4,52 - 256\,(0,385 \pm 0,018) = -2$$

Donc l'acide fluorhydrique se conduit comme un liquide normal, ce qui peut être expliqué de la manière suivante.

Attendu que le poids moléculaire M du liquide n'entre pas dans la formule (4), celle-ci doit donner la même constante (256) pour tous les liquides, indépendamment de leur degré d'association, à la seule condition que ce degré d'association ne subisse aucun changement lors du passage de la substance de l'état liquide à l'état de vapeur à la température d'ébullition.

Nous trouvons ainsi un moyen sûr de déterminer le degré d'association de la substance à l'état liquide. Il est vrai que cette méthode n'est applicable que dans certains cas particuliers, comme celui de

(9) J. J. VAN LAAR, par un tout autre moyen, trouve pour l'eau à 100°, Mr = 2400 et pour l'alcool méthylique, Mr = 1000 environ). *Zeit. f. phys. Chem.*, 1899, t. **31**, p. 1.

l'acide fluorhydrique par exemple. Le volume spécifique de sa vapeur à la température d'ébullition (19°,4) est égal à $0,385 \pm 0,018$, ce qui correspond à un degré d'association $3,12 \pm 0,14$; nous pouvons donc admettre pour la vapeur de HF la formule moléculaire H_3F_3 et attendu que nous venons de trouver pour cette substance $r = 0$ (très approximativement), nous devons conclure qu'à la température d'ébullition le poids moléculaire de l'acide fluorhydrique liquide correspond également à la formule $H_3F_3 = 60,02$, car autrement on devrait avoir nécessairement $r > 0$.

Résumé.

La chaleur latente de vaporisation de l'acide fluorhydrique a été calculée au moyen de la formule thermodynamique de Clapeyron et de Clausius et a été trouvée égale à :

1927 ± 90 cal. par gr.-mol.

Ce résultat est en contradiction avec le chiffre de Guntz et conduit à admettre pour l'acide fluorhydrique à l'état liquide à la température d'ébullition le poids moléculaire 60,02, c'est-à-dire un degré d'association égal à 3.

(Cabinet de thermodynamique chimique de l'Université de Saint-Pétersbourg).

N° 42. — Traitement de la Pollucite (minerai de cœsium) et préparation de chlorure de cœsium; par M. A. KASTLER.

(12.3.1926.)

Kirchhoff et Bunsen ont découvert le cœsium en 1860, dans les résidus d'évaporation de l'eau de certaines sources (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **64**, p. 257, 1862). Les sels de ce métal alcalin sont très rares. La plus grande partie de ces sels provient actuellement de la pollucite (ou pollux) qui est un feldspathoïde césifère.

M. G. Urbain a mis à ma disposition un échantillon de pollucite d'Amérique. J'en ai traité environ un kilogramme et je suis arrivé à en extraire à peu près 200 gr. de chlorure de cœsium.

Le minerai mis à ma disposition est un minéral blanc grisâtre. Il a l'aspect du marbre. Certains morceaux sont parfaitement transparents, d'autres sont colorés en brun.

Après pulvérisation et calcination on obtient une poudre qui présente une teinte rose.

Examen radioactif de la pollucite.

Il était intéressant de savoir si un minerai de cœsium comme la pollucite, est radioactif ou non. Le métal alcalin, homologue du

cœsium, qui est encore inconnu, est placé dans la table périodique à côté du radium : il y a donc de fortes chances pour qu'il soit radioactif, et que cette propriété en permette la découverte.

D'autre part, le potassium et le rubidium étant radioactifs, il était intéressant de vérifier la non-radioactivité du cœsium et de la pollucite.

Pour déceler des radioactivités très faibles, de l'ordre de celles du potassium, il faut une méthode de haute sensibilité, telle que celle qui fut utilisée par Henriot pour l'étude du rayonnement du potassium (Henriot, *Le Radium*, t. **9**, p. 224-227 ; 1912). On trouve dans ce mémoire la description de la technique utilisée.

J'ai fait des mesures comparatives : 1° la chambre d'ionisation étant vide ; 2° avec du sulfate de potassium ; 3° avec la pollucite. Les nombres indiquent les temps mis par la feuille de l'électroscope à parcourir 10 divisions de l'échelle. Ces temps sont inversement proportionnels aux courants d'ionisation.

Pendant l'une des séries de mesures la feuille a parcouru 10 divisions dans les temps suivants :

A vide	Avec la pollucite	Avec SO^4K^2
1m 23s	1m 22s	0m 50s
1m 25s	1m 24s	0m 48s
1m 26s	1m 26s	0m 50s
		0m 50s

A une autre heure de la journée la moyenne des mesures était :

A vide	Avec la pollucite	Avec le sel de potassium
1m 19s	1m 19s	0m 49s

Alors que la pollucite ne change pas le courant spontané, le sel de potassium l'augmente de 3/5 de sa valeur (le courant spontané a été ici relativement grand ; j'ai opéré dans un laboratoire contaminé par des sels d'uranium).

En admettant une erreur de 2 secondes dans la lecture du chronomètre, la sensibilité de l'appareil aurait permis de déceler une radioactivité de 1/20 de celle du potassium ou de 1/20.000 de celle de l'oxyde noir d'urane qui sert d'unité.

Cette méthode sensible n'indique *aucune radioactivité de la pollucite.*

Les mesures récentes sur la radioactivité du cœsium (Ringer, *Zentralblatt*, p. 1067, 1923) sont seulement confirmées par ce résultat négatif qu'Henriot avait d'ailleurs déjà signalé.

Détermination de l'équivalent du cæsium extrait de la pollucite.

La détermination de l'équivalent du cæsium, effectuée sur des sels de cæsium obtenus à partir de la pollucite, permet de juger de la pureté du minerai et des sels. Si le minerai contenait du potassium et du rubidium, ces éléments seraient mélangés au cæsium et abaisseraient le nombre obtenu en calculant le poids atomique du cæsium.

J'ai utilisé 2 méthodes qui donnent des résultats concordants :

a) *Dosage volumétrique.* — Un poids donné de carbonate neutre de cæsium est transformé en chlorure par une liqueur titrée d'acide chlorhydrique. La fin de la réaction est indiquée par le virage de l'hélianthine à chaud. En répétant 4 fois l'expérience, j'ai obtenu les nombres suivants :

$$Cs = 132 - 131 - 133 - 134$$

Ces nombres ne diffèrent que par les erreurs d'expérience ; mais il est clair que le cæsium de la pollucite a un poids atomique de l'ordre de celui du cæsium pur Cs = 132,81.

b) *Réduction du platichlorure de cæsium et pesée du platine.* — J'ai réduit un poids donné de platichlorure de cæsium par l'hydrogène dans un petit four à résistance, et j'ai pesé le platine métallique obtenu à partir de ce platichlorure :

$$PtCl^6Cs^2 + 2H^2 = Pt + 2CsCl + 4HCl$$

$1^{gr},6503$ $PtCl^6Cs^2$, ont fourni $0^{gr},4820$ Pt, ce qui donne Cs = 133,0 (1)

L'écart est compris dans les limites de l'erreur calculée. Le degré de précision de la méthode permet de conclure que le cæsium employé ne contient pas plus de 1 0/0 de potasse ou d'oxyde de rubidium.

Analyse qualitative de la pollucite.

Pour étudier la pureté du minerai, et pour rechercher la présence d'autres alcalins que le cæsium, je me suis adressé à une méthode plus sensible que la précédente. J'ai examiné le spectre de la pollucite et des sels de cæsium obtenus à partir d'elle.

Spectroscopie. — J'ai étudié dans ce but les spectres de flamme de la pollucite humectée d'acide chlorhydrique, de l'alun de cæsium et du chlorure de cæsium extraits d'elle. J'ai comparé ces spectres à ceux de sels de potassium et de rubidium. Le spectroscope qui m'a servi était à vision directe et peu dispersif. La raie rouge du potassium et les raies violettes du rubidium ont fait défaut dans le spectre de la pollucite. La raie D du sodium a été, par contre, très accusée. La raie rouge du lithium était visible.

(1) En admettant pour poids atomique du platine le nombre 196,9 comme l'indique M. Auger (*Principes de l'analyse chimique*, p. 198-199).

Spectrographie. — L'étude du spectre d'arc de la pollucite a permis d'établir sa composition élémentaire : silice, aluminium, fer, sodium et cœsium. Les raies très sensibles du calcium indiquent des traces de calcium chimiquement indécelables. La raie du lithium (4602 angström) extrêmement sensible, n'indique que des traces très faibles de cet alcalin. Les raies 4044-4047 angstr. (potassium) et 4202 (rubidium) paraissent faiblement. La raie du rubidium est difficile à identifier. Elle tombe dans une bande de Swan.

Pour évaluer la teneur en potassium du chlorure de cœsium extrait de la pollucite j'ai comparé les spectres de :

KCl pur, CsCl (pollucite)...... $CsCl + \frac{1}{100} KCl$

$CsCl + \frac{1}{200} KCl$

$CsCl + \frac{1}{1000} KCl$

$CsCl + \frac{1}{2000} KCl$

Ces mélanges sont dans les proportions de 1 molécule-gramme de CsCl à $1/n$ molécule-gramme de KCl :

Résultats.

	Raies du potassium	
	4044-4047	3446-3447
KCl pur....................	Très fort	Très fort
$CsCl + \frac{1}{100} KCl$	Fort	Faible
$CsCl + \frac{1}{200} KCl$	Assez fort	Très faible
$CsCl + \frac{1}{1000} KCl$	Faible	Manque
$CsCl + \frac{1}{2000} KCl$	Très faible	Manque
CsCl (pollucite	Très faible	Manque

La comparaison montre que la teneur de KCl dans 1 mol. gr. CsCl extrait de la pollucite est inférieure à 1/1.000, soit en poids de l'ordre du 1/5.000. Cette méthode ne peut donner qu'un ordre de grandeur (2).

Traitement de la pollucite.

L'analyse chimique qualitative et la lecture du spectre d'arc de la pollucite ont donné la composition élémentaire suivante : Silice, alumine, oxyde ferrique, calcium (traces), sodium, cœsium. Des traces spectrographiques de potassium, rubidium et lithium. J'ai vérifié l'absence des acides carbonique, phosphorique et fluorhydrique.

La méthode de traitement que j'ai choisie pour désagréger ce silicate est la suivante : Décomposition du minerai pulvérisé par l'acide sulfurique concentré. Reprise du produit par l'eau chaude et filtration qui sépare le résidu de silice de la solution d'alun qui cristallise à froid, car cet alun est beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud. Double décomposition de l'alun par la baryte en excès :

$$Al^2(SO^4)^3,\ Cs^2SO^4,\ 24H^2O + 4Ba(OH)^2$$
$$= \underset{\downarrow}{4BaSO^4} + \underset{\downarrow}{2Al(OH)^3} + 2CsOH + aq.$$

Après l'essorage, l'excès de baryte a été éliminé par le gaz carbonique et par évaporation le carbonate de cœsium souillé encore de carbonate de soude a été obtenu. Le sel a été repris par l'alcool absolu qui ne dissout que le carbonate de cœsium. Finalement, ce dernier a été dissous dans l'acide chlorhydrique.

L'attaque de la pollucite par l'acide sulfurique est incomplète. Un mémoire américain (Lenher, Kemmerer, Whitfond, *Industrial and Engeenering Chemistry*, vol. 16, p. 1280, 1924) signale que la pollucite est décomposée lentement, mais complètement par l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

Etude de la volatilité du chlorure de cœsium.

Un petit four à résistance étalonné par un couple thermoélectrique a servi à ces essais. J'ai exposé une nacelle, contenant un poids déterminé de chlorure de cœsium, à des températures de plus en plus élevées, maintenues constantes pendant une heure, après quoi j'ai pesé la nacelle. De 300° à 525°, le poids reste invariable. Vers 700°, la nacelle diminue légèrement de poids, et, à 800°, la volatilisation est déjà abondante.

Analyse quantitative de la pollucite.

Il s'agit d'y doser la silice, l'alumine, le fer, la soude, la coesine. Il n'y a pas lieu de songer au dosage des faibles quantités de potassium et rubidium qui sont insignifiantes. Même remarque

(2) Le rubidium dont je pouvais disposer n'était pas assez pur pour se prêter à une recherche de ce genre.

pour le calcium qu'aucun réactif chimique n'a permis de révéler.

Après avoir déterminé la perte au feu, j'ai procédé à la fusion au carbonate de sodium dans un creuset de platine. La silice a été insolubilisée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, procédé que m'a indiqué M. Urbain. Ainsi la silice est granuleuse et permet une filtration rapide. La pureté de la silice a été vérifiée par l'acide fluorhydrique.

L'alumine (plus la faible quantité de fer qu'elle contenait) a été précipitée par l'ammoniaque. Le fer a été dosé par le permanganate de potassium, globalement. Dans le filtrat, les sels ammoniacaux ont été détruits par ébullition prolongée avec l'eau régale.

Ensuite le cæsium a été précipité et dosé sous forme de platichlorure $PtCl^6Cs^2$. Le poids de platine obtenu par réduction du platichlorure correspond au nombre calculé, aux erreurs d'expériences près.

Le creuset ayant fumé au moment de la fusion au carbonate de soude, j'ai craint la volatilisation d'une partie du cæsium. Un 3ᵉ échantillon a été désagrégé par l'acide fluorhydrique, et le platichlorure a été précipité directement dans la dissolution aqueuse du résidu.

Résultats (3).

I. Fusion au carbonate de sodium :

		gr	0/0
A)	Pollucite....	2,976	100,0
	Li^2O........	0,065	2,2
	SiO^2........	1,356	45,6
	Al^2O^3	0,543	18,2
	$(-\frac{1}{10}$ Fe^2O^3 environ).		
	$PtCl^6Cs^2$....	2,136 ↘	
	Cs^2O.......		29,9
			95,9

La différence est de la soude, des traces de Li^2O, un peu de rubidium et de potassium de l'ordre du $\frac{1}{1000}$

		gr	0/0
B)	Pollucite....	2,293	100,0
	Li^2O........	0,052	2,3
	SiO^2........	1,063	46,3
	Al^2O^3	0,414	18,0
	$(-Fe^2O^3)$		
	$PtCl^6Cs^2$....	1,613 ↘	
	Cs^2O.......		29,4
			96,0

(3) Des nombres trouvés pour la silice 47,9 (A) et 47,7 (B) j'ai déduit les poids des résidus de l'évaporation avec HF.

II. Attaque à l'acide fluorhydrique :

1gr,916 de pollucite ont donné 1gr,421 de platichlorure de cœsium, ce qui correspond à 30,5 0/0 de Cs^2O.

Bibliographie.

H. L. WELLS : On the composition of pollucite. Sillman and Dana, *American Journal of Science*, 3e série, t. **41**, 1891.

H. W. Foote : On the occurence of pollucite at Rumford, Maine, même journal, 4e série, t. **1**, 1896.

Ces auteurs ont fait l'analyse quantitative de la pollucite. Ils ont trouvé moins de silice (43,5 0/0) et plus de cœsine (36,1 0/0) et ont adopté la formule $H^2R'^4Al^2(SiO^3)^9$. R' ensemble des alcalins.

RAMMELSBERG (cité par Wells) a analysé la pollucite de l'Ile d'Elbe :

SiO^2	46,48
Al^2O^3	17,29
Cs^2O..................	30,53 et 30,71
K^2O	0,78 et 0,41 ?
Na^2O	2,31 et 2,19
H^2O..................	2,32

Il a adopté la formule $H^2R'^2Al^2(SiO^3)^5$

	Pollucite de l'île d'Elbe (Rammelsberg)	Pollucite d'Amérique (Kastler)	$H^2R'^2Al^2(SiO^3)^5$ Nombres théoriques calculés par Dana
SiO^2........	46,48	46,3	47,0
Al^2O^3 ...... (+ Fe^2O^3)	17,24	18,0	16,0
Cs^2O	30,53	30,5	31,4
Na^2O.......	2,3	Environ 3 0/0	2,8
H^2O........	2,32	2,3	2,8

La comparaison de ce tableau montre l'identité de la pollucite d'Amérique avec celle de l'île d'Elbe. La composition de la pollucite est représentée convenablement par la formule : $H^2R'^2Al^2(SiO^3)^5$.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne.)

N° 43. — Sur l'amidure de sodium industriel; par MM. A. GUNTZ et F. BENOIT

(27.2.1927.)

L'examen d'un échantillon d'amidure de sodium ayant provoqué un accident de laboratoire, nous a montré que ce dernier était dû à la présence d'une forte proportion d'hydrure de sodium, fait qui

n'avait pas encore été signalé, du moins à notre connaissance. L'amidure de sodium étant aujourd'hui d'un usage courant en chimie organique, la présence de l'hydrure de sodium peut avoir une influence sur la marche des réactions où il est employé, aussi nous avons crû bon de reprendre l'etude de la préparation de ce corps.

La méthode analytique employée par nous est celle qui nous a déjà servi dans l'étude des amidures alcalino-terreux (*Annales de Chimie*, 1923).

On décompose d'abord par l'eau un poids connu d'amidure de sodium ; le dosage de l'alcalinité totale puis de l'alcalinité volatile (NH^3) au Schloesing donne le sodium et l'azote. La détermination de l'hydrure de sodium se fait d'une façon précise en mesurant le volume de H dégagé par l'action d'un poids connu d'amidure sur de l'eau contenue au sommet d'une éprouvette graduée placée sur la cuve à mercure.

On observe souvent dans cette réaction la formation d'un produit noirâtre formé principalement de fer metallique car il dégage de l'hydrogène par l'action de HCl.

Cette impureté est d'ailleurs minime, nous n'en avons jamais trouvé plus de 1,6 0/0. Il n'en est pas de même de NaH dont la teneur est très variable suivant la préparation.

C'est ainsi que nous avons trouvé dans un kilog de produit suivant l'échantillon analysé les teneurs suivantes :

NaH........	1.8	2.6	2.9	9.5	16.1 0/0

Voici d'ailleurs à titre d'indication les résultats d'analyse de deux échantillons industriels d'amidure de sodium :

$NaNH^2$	94 50	80.50
NaH.................	1.85	11.75
NaOH..............	3.25	6.30
Fe.....	0.16	1.60
	99.76	100.15

Pour expliquer la formation de NaH nous avons successivement étudié :

1°. — La préparation de l'amidure de sodium
2°. — L'action de l'hydrogène sur $NaNH^2$
3°. — L'action de NH^3 sur NaH.

1° Préparation de l'amidure de sodium.

Lorsqu'on fait arriver NH^3 gazeux sec sur Na chauffé dans une nacelle de Ni placée elle-même dans un ballon de pyrex à deux tubulures pour pouvoir observer les phénomènes, on constate que l'attaque du métal commence vers 250° ; il se forme des gouttelettes huileuses d'un liquide verdâtre sur lequel flotte le sodium en

excès : l'hydrogène qui se dégage dans cette réaction peut se recueillir dans un laveur de Dupré rempli d'une solution saturée de $CaCl^2$ qui absorbe NH^3 en excès.

La vitesse de la réaction (1) $NH^3 + Na = NaNH^2 + H$ croît avec la température; elle est très rapide entre 350 et 375°, mais se ralentit considérablement lorsque les 3/4 environ de Na sont transformés et l'augmentation de *t* ne semble plus avoir grande influence; il faut chauffer très longtemps pour obtenir la transformation totale en amidure. Ce fait a été signalé par divers auteurs et notamment par Lother Wöhler (*Zeits. für Electrochimie*, t. **24**, p. 261; 1918), auquel il a fallu 12 h. pour transformer complètement 125 gr. de Na en $NaNH^2$. On constate que lorsque tout le sodium a disparu la teinte verte du liquide s'affaiblit progressivement et disparaît finalement en donnant un liquide incolore ou légèrement jaunâtre.

Par refroidissement on obtient de l'amidure de sodium blanc cristallin exempt d'hydrure.

Si par contre, on arrête l'opération quand tout le sodium a disparu mais que le liquide ait encore une coloration verte, le solide obtenu est blanc mais formé d'un mélange d'amidure et d'hydrure de sodium, la proportion de ce dernier composé étant comprise entre 3 à 6 0/0.

Nous n'avons jamais trouvé de sodium dissous dans l'amidure ainsi préparé, car, traité par l'ammoniac liquide, il ne donne pas la coloration bleue si sensible due à la formation du sodium ammonium.

Il est bien évident cependant que si l'on coule l'amidure avant transformation complète du sodium, il peut se trouver dans la masse des grains métalliques, facilement reconnaissables, de sodium non transformé.

La présence de l'hydrure de sodium s'explique par la réaction exothermique :

$$Na + H = NaH$$

L'hydrogène provenant principalement de la formation de l'amidure :

$$Na + NH^3 = NaNH^2 + H$$

Ces deux réactions peuvent marcher simultanément.

Il se produit entre elles un équilibre fonction de la teneur en ammoniac car on a la réaction réversible :

$$NaH + NH^3 \rightleftarrows NaNH^2 + H^2$$

Cette réaction est faiblement exothermique + 2,0 dans le sens de gauche à droite.

Etudions de plus près cette réaction réversible en examinant ce qui se passe lorsqu'on fait réagir de l'hydrogène sur de l'amidure de sodium pur et inversement du gaz ammoniac sur l'hydrure de ce métal.

2° Action de l'hydrogène sur l'amidure de sodium.

En chauffant un fragment de $NaNH^2$ pur dans un courant d'H sec, on observe déjà à 145° un faible dégagement de gaz ammoniac; à 300° la réaction est assez rapide pour qu'en 30 minutes, 1/3 de l'amidure soit transformé en hydrure ce dont on se rend compte par l'analyse du produit. Au delà d'une teneur de 33 0/0 en hydrure, le mélange fondu devient pâteux et grimpe le long des parois de la nacelle.

En outre l'hydrure volatil entraîné par le courant gazeux va se sublimer dans les parties froides de l'appareil en obstruant souvent le tube à dégagement.

A partir de 600° l'hydrure se dissocie complètement; on obtient sur un tube refroidi du sodium libre et un hydrure de sodium très léger, volumineux et très oxydable qui s'enflamme en général au contact de l'air à l'ouverture du tube de porcelaine. Ce déplacement de l'ammoniac par l'hydrogène pur ne peut être, pour les raisons que nous venons d'expliquer, employé à préparer de l'hydrure de sodium pur.

3° Action du gaz ammoniac sur l'hydrure de sodium.

Si, par contre, on fait agir le gaz ammoniac sec sur une petite quantité d'hydrure de sodium ou mieux sur de l'amidure à 30 0/0 d'hydrure qui est plus maniable, le déplacement de l'hydrogène commence à se produire déjà vers 200° et s'accélère avec l'élévation de température; en 1/4 d'heures à 300°, 10 gr. d'amidure à 30 0/0 d'hydrure sont pratiquement transformés en amidure pur. Cette réaction est bien plus rapide que la réaction inverse.

On reconnaît la fin du déplacement lorsque le liquide primitivement verdâtre devient incolore ou très faiblement jaunâtre, l'amidure est alors exempt d'hydrure.

Cette coloration peut s'expliquer par une dissociation partielle de l'hydrure en hydrogène et sodium, qui, finement divisé, donne la coloration verte observée.

Ces expériences nous indiquent les précautions nécessaires à la préparation de l'amidure pur.

Le sodium doit être fondu dans un courant de gaz ammoniac à une température voisine de 300°; il faut éviter une température trop élevée car, vers 500°, NH^3 est décomposé catalytiquement par le fer et augmente la tension de H dans le mélange et, par conséquent la proportion d'hydrure. Lorsque le sodium a disparu, il faut continuer le passage de NH^3 jusqu'à décoloration du liquide, puis couler sur une plaque froide, l'amidure fondu.

Si le gaz ammoniac contient un peu d'air, il y a oxydation de l'amidure et formation de nitrite de sodium qui peut donner avec $NaNH^3$ s'il est en proportion considérable un mélange détonant au choc.

En résumé, nous avons, dans les échantillons commerciaux d'amidure de sodium, signalé la présence d'hydrure NaH. La teneur

en NaH variable avec le mode de préparation, est faible avec les morceaux d'amidure peu colorés. Lorsque ces derniers sont de couleur noirâtre par la présence de fer métallique la quantité d'hydrure peut atteindre 16 0/0. La présence d'hydrure de sodium dans l'amidure peut être la cause des rendements différents obtenus en chimie organique dans l'emploi de cette substance; l'action de l'hydrure de sodium peut être différente en effet de celle de l'amidure.

L'hydrure de sodium agissant sur l'eau dégage instantanément un volume considérable d'hydrogène (100 cc. par gramme d'amidure à 10 0/0 d'hydrure); cela peut être la cause d'accidents, lorsqu'on opère en présence d'une grande quantité d'amidure impur, par suite de la projection du liquide où se fait la réaction.

N° 44. — Sur la teneur en pyridine des glycophosphatea préparés par la méthode à la pyridine; par S. SABETAY.

(10.3.1927.)

Dans un mémoire précédent (1) j'ai donné une *méthode pratique* pour la préparation du glucophosphate de chaux. J'ai montré en même temps que l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le glucose en présence de pyridine n'aboutit pas seulement au mouoéther, mais engendre aussi des diéthers et des diglucomonophosphates. Au point de vue thérapeutique le mélange d'éthers phosphoriques présentait certains avantages et il n'était même pas nécessaire de se débarrasser complètement du $CaCl^2$ inclus, d'autant plus que « le chlorure de calcium est la préparation de calcium la plus employée (2) » Peu de temps après la publication de mon mémoire j'ai appris que la Soc. Ch. des Usines du Rhône, en remplaçant dans la méthode d'Emile Fischer l'oxychlorure de phosphore par l'anhydride phosphorique, avait pris un brevet pour la fabrication des éthers phosphoriques des polyalcools (3). D'après ce brevet, on fait agir le P^2O^5 en suspension dans la pyridine, sur une solution pyridique de glucose à 60-65°. Après la distillation de la pyridine, on ajoute de l'eau et on neutralise par le carbonate de chaux. Le brevet prétend pouvoir préparer, avec des bons rendements, les éthers phosphoriques du glucose, du lévulose, du saccharose, du lactose, etc.

L'éthérification au moyen de la pyridine ayant servi à plusieurs reprises pour la préparation des éthers phosphoriques et sulfuriques du glucose sans qu'aucune observation sur une combinaison complexe gluco-éther-pyridine soit faite, j'ai omis de rechercher cette base dans mes produits, quoique dans un travail antérieur, à

(1) *Bull.* (4), 1926, t. **39**, p. 1255.
(2) *Ann. de Merck.* Ed. franç., 1927, p. 89.
(3) *Chem. Zeit.*, 1926, t. **19-11**, p. 2493.

l'occasion de la synthèse des α-monochlorhydrines (4), à partir des acycloglycérines aminées, j'ai montré qu'il est indispensable de s'assurer que le produit final est exempt de combinaisons azotées absorbées. M. Valeur eut l'amabilité de me faire remarquer qu'un échantillon de glucophosphate traité par la soude aqueuse dégage à l'ébullition une odeur pyridique. En reprenant mes essais, j'ai trouvé que tous les échantillons préparés à diverses reprises dégagaient cette odeur pyridique. Un d'entre eux, exempt de chlorure, qui m'avait servi à l'analyse mentionnée dans le mémoire précédent, a fournit les résultats suivants : teneur de 0.91 0/0 en azote ; 0gr,1832 substance séchée à 105° dans l'éther donnent 1cc,4 N (50 0/0 KOH T = 14°, 765 mm.).

Du fait que la solution aqueuse du glucophosphate de chaux distillée à 40° sur $Ca(OH)^2$ dans le vide ne perd pas sa pyridine, et du fait que l'odeur pyridique apparaît en chauffant avec de la soude à l'ébullition, on pouvait conclure que la pyridine ne se trouvait pas à l'état de simple sel (glucophosphate de pyridine, par ex.).

J'ai apporté diverses modifications à la méthode décrite, sans toutefois réussir à obtenir des glucophosphates exempts de pyridine. On peut par exemple décomposer le glucophosphate de pyridine en agitant à froid avec du $Ca(OH)^2$ jusqu'à ce que la solution rougisse la phtaléine de phénol. Après essorage et défécation avec un peu d'acétate basique de plomb, on distille la pyridine dans le vide (5), on concentre et on précipite à l'alcool, mais toujours une partie de la pyridine reste fixée au glucophosphate. Le remplacement de la pyridine par la quinoléiue ne convient pas, parce que le produit de la réaction est peu soluble dans l'eau.

On connaît beaucoup de combinaisons glucose-amine primaires ou glucose-amine secondaires. Le nombre de combinaisons glucose-amine-tertiaires est — abstraction faite des « combinaisons moléculaires » qui, comme la *b*-glucose-pyridine, produit facilement la pyridine — assez restreint. Voici, à titre d'exemple, la combinaison acétobromoglucose-pyridine qu'Emile Fischer et K. Raski (6) ont formulé ainsi :

$$CH^2(OCOCH^3)\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}C\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}CH(OCOCH^3)$$
$$\text{(C et CH liés par —O—)} \quad CH\text{-}N(C^5H^5)Br$$

et qui dégage à l'ébullition avec la soude une odeur pyridique. Par traitement ultérieur avec l'oxyde d'argent, on obtient la base quaternaire qui possède une réaction faiblement alcaline sur le tournesol. Des combinaisons de la forme $O{<}{CH.N(C^5H^5)Cl \atop CH^2OPO^3Ca}$ ne paraissent pas avoir été décrites. Il résulte du travail de Karrer sur le coton amidé que la pyridine réagit parfois d'une manière

(4) Sabetay, Thèse de doctorat, Munich.
(5) La récupération de la pyridine peut se faire aussi en traitant l'hydrate de pyridine par l'éther.
(6) *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 1750.

curieuse. En faisant réagir du coton toluènesulfoné avec de l'ammoniaque ou des amines il obtint du cotou amidé. Il est intéressant de constater qu'il y a amidation même avec des bases tertiaires, car avec la pyridine, Karrer obtint du coton pyridiné (7). Il suppose, qu'au moins partiellement, cette addition de pyridine pourrait avoir lieu comme dans le cas de l'éther méthylique de l'acide toluène sulfonique:

$$\text{Cellulose}-SO^2C^6H^4-CH^3+NC^6H^5 \qquad \begin{matrix} CH^3-C^6H^4-SO^3 \\ \quad > N-C^6H^5 \\ \text{cellulose} \end{matrix}$$

Des essais de phosphorylation des disaccharides non réducteurs, soit avec P^2O^5, soit avec $POCl^3$, vont montrer si dans la combinaison glucophosphate-pyridine le groupement — CHOH (1) du glucose en est la cause ou s'il s'agit de la pyridine fortement adsorbée ou d'une base quaternaire. Si une faible teneur en pyridine est d'importance secondaire au point de vue thérapeutique, elle est plus gênante là où il s'agit de la synthèse des éthers phosphoriques de constitution définie. Sans vouloir prétendre que dans toutes les modifications apportées à la méthode de Fischer la teneur en pyridine persiste, il *faut compter avec une teneur en pyridine dans les glucophosphates synthétisés par cette méthode, surtout quand on renonce à les obtenir à l'état cristallisé et qu'on les précipite de leur solution aqueuse par l'alcool.*

(Laboratoire de Chimie thérapeutique,
Institut Pasteur.)

Dans le mémoire précédent, il s'est glissé quelques erreurs d'impression :

Au lieu de A. SABETAY, *lire* S. SABETAY.

Page 1260, ligne 34, au lieu de organique, *lire* anorganique.

Page 1260, ligue 40, au lieu de 0,8357 cendres, *lire* 0,0357 cendre.

Page 1263, ligne 14, au lieu de éthers polyphoriques, *lire* polyéthers.

N° 45. — Sur les acides non saturés; par G. FLORENCE.

(28.2.1927.)

Etudiant certains dérivés des acides bromo-valériques et en particulier l'influence de la migration de l'halogène sur les propriétés physiologiques des corps obtenus, nous avons été appelé, pour la synthèse de ces différents acides, à employer un certain nombre d'artifices, et, entre autres, à utiliser les acides non saturés. La fixation d'HBr sur la double liaison permet en effet de situer l'halogène sur un point déterminé de la chaîne, variable avec la position de la fonction éthylénique. C'est ainsi que la synthèse des acides bromés en β s'obtient en traitant les acides non saturés en α.β par une solution concentrée d'hydracide.

(7) KARRER et WEHRLI, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 591.

Or, la préparation de ces acides n'est pas sans présenter certaines difficultés, surtout lorsque l'on s'adresse à une chaîne aliphatique non ramifiée. La migration facile de la double liaison provoque dans ce cas la formation de mélanges, dont la séparation est difficile et abaisse considérablement le rendement.

Les méthodes de préparation de ces acides sont cependant nombreuses. Une des plus simples consiste à traiter un acide halogéné par une base : quinoléine (1) ou diéthylaniline (2). Ce procédé est excellent pour l'obtention d'acides non saturés, lorsque le carbone bromé est tertiaire. Ainsi l'acide α-bromo-iso-butyrique (I) donne

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> \underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}\text{-}COOH \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C\text{-}COOH$$

(I) (II)

facilement l'acide méthacrylique (II) (3).

Il réussi aussi parfaitement lorsque la ramification de la chaîne sur le carbone en β semble arrêter la migration de la double liaison.

L'acide diméthylacrylique (III), s'obtient aisément et exclusivement en traitant l'acide α-bromo-isovalérique (IV) par la diéthylaniline.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CH\text{-}COOH \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}\text{--}\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}\text{-}COOH$$

(III) (IV)

Mais la technique appliquée dans la série des acides normaux est loin de donner des résultats aussi satisfaisants. Il se produit une migration de le double liaison que Rupe et Ronus (4) attribuent à une addition, puis secondairement une élimination de HBr.

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$$
$$\rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}COOH \rightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

Le fait est particulièrement net dans la préparation de l'acide α.β-penténoïque :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$$

L'utilisation de la méthode précédente pratiquée par Crossley et Le Sueur aboutit finalement à l'obtention d'un mélange des deux acides non saturés en α.β et β.γ. L'acide obtenu par les auteurs

(1) WEING, *An. d. Chem. Pharm.*, 1894, t. 280, p. 252.
(2) CROSSLEY et LE SUEUR, *J. of chem. Soc. London*, 1899, t. 75, p. 161.
(3) LOSSEN et GERLACH, *Ann. Chem.*, 1905, t. 342, p. 157.
(4) RUPE, RONUS et LOTZ, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1265.

précédents ne présente en effet nullement les caractères de l'acide non saturé en α.β et il est nécessaire, pour l'obtenir pur, de chauffer le mélange des 2 acides avec de l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau. L'acide en α.β reste inaltéré, tandis que l'acide en β.γ donne une lactone :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \quad\quad OH \\ \| \quad\quad\quad | \\ CH \quad\quad\; | \\ | \quad\quad\quad\; | \\ CH^2{-}CO \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C{-\!-\!-}O \\ | \quad\quad\; | \\ CH^2 \quad | \\ | \quad\quad\; | \\ CH^2{-}CO \end{array}$$

Un traitement ultérieur par le carbonate de soude sépare l'acide de la lactone, cette dernière n'étant pas soluble dans l'alcali (5). Les rendements sont par là même considérablement abaissés.

Les mêmes difficultés se rencontrent lorsqu'on essaye d'appliquer à une chaîne linéaire le procédé signalé par Einhorn et Gernsheim (6) pour la préparation de l'acide cinnamique et qui consiste, comme on sait, à oxyder la benzylidène-acétone par l'hypobromite de soude :

$$C^6H^5{-}CH{-}CH{=}CO{-}CH^3 + 3NaOBr$$
$$= C^6H^5CH{=}CH{-}COONa + CHBr^3 + 2NaOH$$

Barbier et Leser (7) avaient appliqué cette technique à la préparation de l'acide diméthylacrylique. L'oxyde de mésityle traité par l'hypochlorite de soude donne, avec des rendements excellents, l'acide non saturé, qu'une seule recristallisation de l'eau bouillante permet d'obtenir parfaitement pur.

Si l'on applique cette technique à la préparation de l'acide linéaire correspondant les résultats sont tout différents.

MM. Grignard et Dubien (8), puis Fluchaire ayant établi les conditions optima de condensation de l'acétone avec les aldéhydes pour l'obtention des cétones non saturées correspondantes, nous avons préparé les éthylidènes et les propylidènes cétones :

$$CH^3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH^3 \qquad CH^3{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH^3$$

L'oxydation de ces deux cétones par la méthode de Barbier et Leser aboutit finalement à des traces d'acide crotonique dans le premier cas, d'acide α.β-pentènoïque dans le second. Même en faisant varier les conditions de l'expérience, en refroidissant ou en

(5) Fittig, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 2667; *Annalen*, 1894, t. **283**, p. 51.
(6) Einhorn et Gernsheim, *Annalen*, 1894, t. **284**, p. 147.
(7) Barbier et Leser, *Bull.* (3), t. **83**, p. 815.
(8) Grignard et Dubien, *Ann. Phys. Chim.*, 1924, t. **2**, p. 287; Fluchaire, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 1926.

introduisant le mélange oxydant goutte à goutte sur la cétone et en agitant constamment, les rendements sont mauvais. On obtient, en effet, des produits de condensation sous forme d'huile cristallisable dont il est impossible d'obtenir un produit nettement défini.

Un autre procédé pour l'obtention de ces acides a été préconisé par Komenos, Fittig et Mackenzie. Il consiste à condenser un aldéhyde avec l'acide malonique en présence d'un agent de condensation. C'est là une modification de la méthode de Perkin, qui, si elle réussit parfaitement avec les aldéhydes aromatiques. est beaucoup moins heureuse dans la condensation avec les aldéhydes aliphatiques et quoi qu'il en soit n'aboutit jamais à la synthèse d'acides linéaires.

Komenos et après lui Fittig et Mackenzie (9) utilisèrent l'acide acétique glacial comme agent de condensation ; à la température de l'ébullition la condensation se fait avec perte d'une molécule d'eau en même temps que se dégage l'acide carbonique :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH + H^2=C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

$$= CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH=CH\text{-}COOH + CO^2 + H^2O$$

La technique qui fournit l'acide crotonique en partant de la paraldéhyde avec un rendement de 50 0/0 est peu satisfaisante pour l'obtention de l'homologue supérieur. Ici encore la température élevée favorise la migration de la double liaison, obligeant à des séparations qui abaissent un rendement déjà peu élevé.

Une amélioration à cette technique a été apportée par Knœvenagel (10). Cet auteur remplace l'acide acétique par l'ammoniaque ou les amines primaires et secondaires. L'agent de choix semble être la pipéridine, qui en minime quantité produit la condensation. Cette technique est excellente pour condenser des aldéhydes supérieurs. Knovenagel a ainsi obtenu avec de bons rendements l'acide $\alpha.\beta$-nonylènoïque en condensant de l'énanthol et de l'acide malonique. L'aldéhyde valérique, le citral donnent aussi de bons résultats. Mais si l'on descend dans la série, les rendements sont bien moins bons, et l'on obtient en définitive un mélange d'acides non saturés, qu'il faut séparer par la technique de Fittig. Le fait semble être dû à la température élevée à laquelle on est obligé de porter la masse réactionnelle (à l'ébullition pendant 12 heures), la migration de la liaison éthylénique étant favorisée par cette température.

C'est pourquoi nous avons adopté une technique peu connue citée par Weyl, dans son traité des « Méthodes de la chimie organique » due à Staudinger. Henle dans un petit manuel très bien fait,

(9) Fittig et Makenzie : Pentensauren aus Propion aldéhyd und Malonsaure, *Annalen*, 1894, t. **283**. p. 82.

(10) Komenos, *Annalen*, 1883, t. **218**, p. 149; Knowenagel, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 2596.

« *Anleitung für das organischchemische Praktikum* » le cite et en donne une application dans la synthèse de l'acide crotonique.

L'agent de condensation choisi par Staudinger est la pyridine anhydre. On opère au sein de l'éther anhydre (le mieux est d'utiliser l'éther conservé sur le sodium pour les organo-magnésiens). On prépare une solution d'aldéhyde éthylique dans l'éther. en dépolymérisant 50 gr. de paraldéhyde avec quelques gouttes de SO^4H^2. Les vapeurs de l'éthanal sont soigneusement desséchées sur du $CaCl^2$ fondu et recueillies directement dans l'éther refroidi. Cette solution est versée sur 26 gr. d'acide malonique finement broyé et sec et on ajoute 20 cc. de pyridine anhydre (conservée sur la potasse). Le mélange réactionnel est plongé dans l'eau glacée. Au bout de quelques heures la réaction débute par le dégagement de CO^2 en même temps que l'acide malonique entre en dissolution. La réaction s'intensifie sans jamais devenir violente et est terminée au bout de 48 heures. On sort le flacon de l'eau glacée et on l'abandonne 24 heures à la température ordinaire. On évapore l'éther dans le vide. on acidifie franchement avec HCl en refroidissant. On épuise trois ou quatre fois à l'éther que l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre L'évaporation de l'éther abandonne l'acide crotonique en beaux cristaux que l'on obtient parfaitement purs après une cristallisation dans l'éther de pétrole.

Cette réaction appliquée par nous à la synthèse de l'homologue supérieur, l'acide $\alpha.\beta$-penténoïque, en substituant le propanal à l'éthanal nous a donné d'emblée, avec d'excellents rendements, l'acide cherché. Après une distillation dans le vide l'acide obtenu présentant bien les caractères de celui signalé par Fittig : liquide sirupeux, cristallisant à $+4^{\circ}$. De plus en traitant cet acide par HBr saturé à 0, nous avons très facilement obtenu l'acide valérique bromé en β cristallisé fondant à 50°.

La réaction est générale. Elle nous a fourni l'acide acrylique en traitant au sein de l'éther et en présence de la pyridine l'acide malonique par une solution, dans l'éther, de méthanal (obtenu par dépolymérisation du trioxyméthylène).

De même les aldéhydes supérieurs permettent d'obtenir des acides non saturés à deux atomes de carbone supplémentaires. Cependant, la réaction, au fur et à mesure que l'on s'élève dans la série, devient plus paresseuse et exige une légère élévation de température. On peut par ce procédé préparer les acides non saturés de la série arylique : c'est ainsi que nous avons très facilement obtenu l'acide cinnamique en condensant l'aldéhyde benzoïque et l'acide malonique en présence de la pyridine, à la température ordinaire.

Cette réaction si simple et si commode pour la préparation de ces acides nous a paru mériter d'être signalée.

(Laboratoire de Chimie biologique et médicale
de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 46. — Préparation de l'adipate d'éthyle et des éthers sels en général; par MM. R. LOCQUIN et F. ELGHOZY.

(25.2.1927.)

Bouveault et l'un de nous (1) ont préparé autrefois plusieurs kilogr. d'adipate d'éthyle en éthérifiant l'acide adipique par le procédé alors habituel qui consistait à chauffer l'acide organique avec un grand excès d'alcool ordinaire additionné d'une notable quantité d'acide sulfurique concentré et à reprendre ensuite par l'eau, puis par les carbonates alcalins pour éliminer l'alcool en excès ainsi que les portions acides.

Ce mode opératoire n'est évidemment pas irréprochable. On perd en effet non seulement l'alcool inemployé mais encore tout l'acide adipique non éthérifié qui reste dans les liquides de lavage et dont la proportion n'est pas négligeable.

Récemment M. Maurice Van Rysselberge (2) a élevé les rendements à 91-92 0/0 de la théorie en chauffant pendant cinq heures à reflux un mélange de 100 gr. d'acide adipique, de 100 gr. d'alcool éthylique et de 40 gr. d'acide sulfurique qu'il additionne en outre d'un volume de benzène double de celui de l'alcool. La couche benzénique est ensuite lavée à l'eau, neutralisée au moyen d'une solution de carbonate de soude et distillée.

C'est là un perfectionnement appréciable. Avant que nous ayons eu connaissance de cette publication, nous avions nous-mêmes été amenés à chercher à améliorer le procédé autrefois employé par l'un de nous et c'est après lecture du mémoire de M. A. Wahl (3) sur la préparation de l'oxalate d'éthyle que nous avons rapidement atteint des résultats très satisfaisants dont nous faisons part ci-dessous en raison de l'intérêt général qu'ils présentent.

Il est maintenant classique, depuis les travaux de E. Fischer et Speier (4) ainsi que de Senderens et Aboulenc (5), qu'il n'est nullement nécessaire, pour éthérifier un acide organique, d'ajouter, comme on le faisait autrefois, une grande quantité d'acide sulfurique ou de gaz chlorhydrique au mélange d'acide organique et d'alcool. Il suffit dans la plupart des cas de chauffer ce mélange avec 1 à 1,5 0/0 d'acide sulfurique ou de gaz chlorhydrique, réactifs qui agissent alors comme catalyseurs.

On sait d'autre part, depuis les observations de Young (6), qu'il est possible de déshydrater des produits aqueux ou d'éliminer l'eau formée au cours d'une réaction chimique en ajoutant à la substance un liquide volatil non miscible à l'eau (chloroforme, benzène, toluène,

(1) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1908, t. **3**, p. 428.
(2) Van Rysselberge, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1926, p. 312.
(3) A. Wahl, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **37**, p. 713-717.
(4) E. Fischer et Speier, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 3252.
(5) Senderens et Aboulenc, *Bull. Soc. chim.*, 1911, t. **9**, p. 696 et *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1671.
(6) Young, *Soc.*, 1902, t. **81**, p. 707 et *C.*, 1903 (2), p. 869; Young et Fortey, *Soc.*, 1902, t. **81**, p. 717.

etc.) mais formant avec elle un « mélange azéotropique » dont le point d'ébullition présente un minimum.

Ainsi, lorsqu'on chauffe lentement ensemble un acide organique avec de l'alcool et du chloroforme (ou du benzène ou du toluène, etc.), l'eau résultant de l'éthérification progressive de l'acide peut être éliminée au fur et à mesure de sa production sous forme d'un mélange azéotropique ternaire (eau-alcool et chloroforme Eb. = 55-57° ou bien eau-alcool et benzène Eb. = 65°, etc.) de sorte que l'éthérillcation se poursuit presque complètement.

Ce procédé, souvent excellent, est actuellement couramment employé pour la préparation de certains éthers sels (la triacétine de la glycérine par exemple) et même pour préparer des éthers-oxydes (7).

Après nous être rendu compte que l'éthérification de l'acide adipique ne se réalise pas d'une manière appréciable quand on lui applique cette dernière manière de faire, nous avons imaginé de combiner la méthode d'éthérification catalytique Fischer-Senderens avec la méthode d'enlèvement de l'eau par formation d'un mélange azéotropique.

Notre but fut pleinement atteint et voici le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés après divers essais :

Dans un ballon de 1 litre à col assez court et relié directement *sans colonne* à un réfrigérant descendant, on introduit d'abord un un mélange de 300 gr. d'alcool éthylique *ordinaire* et de 200 gr. de toluène puis 146 gr. (1 mol.) d'acide adipique (8), auquel on ajoute environ 2cc,5 d'acide chlorhydrique *pur du commerce* et de nouveau 100 gr. (2 mol. environ) d'alcool *ordinaire* destiné à entrer en réaction.

Le tout est chauffé au bain d'eau salée jusqu'à ce qu'il ne distille plus une goutte du mélange azéotropique (alcool-toluène et eau) lequel est limpide et bout de 75 à 78° sans entraîner d'acide chlorhydrique.

(7) Voir la bibliographie dans le mémoire de M. Wahl cité plus haut.

(8) L'acide adipique nécessaire a été préparé par oxydation du cyclohexanol mais au lieu de suivre exactement le procédé antérieurement donné par Bouveault et l'un de nous (Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.* 1908, t. 3, p. 435), procédé qui consistait comme l'on sait à traiter le cyclohexanol par 5 fois 1/2 son poids d'acide nitrique *pur* du commerce *à l'ébullition* (ce qui fournit un rendement d'environ 52 0/0 de la théorie) nous avons reconnu qu'il est bien préférable d'opérer dans des conditions analogues, mais avec de l'acide azotique *moins concentré*, en l'espèce avec de l'acide à 36° Bé $d = 1{,}33$). Le rendement atteint alors 68 0/0 de la théorie, chiffre sensiblement comparable à celui de 70 0/0 que M. Chavanne (*Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1922, p. 335) a obtenu il y a quelques années déjà en réalisant l'oxydation *à froid*, mais l'opération est deux fois plus rapide que par cette dernière manière de faire.

Lorsque par suite d'une température ambiante trop froide le cyclohexanol a tendance à cristalliser et à obstruer l'entonnoir à robinet il suffit, pour éviter cet inconvénient, de lui ajouter préalablement environ 4 0/0 de son poids d'acide acétique, addition qui ne modifie pas les rendements.

Après ce premier traitement, qui doit durer approximativement une heure, les 2/3 environ de l'acide sont éthérifiés, mais si l'on ajoute au résidu une nouvelle charge, égale à la précédente, du mélange alcool et toluène (mais sans HCl cette fois) (9) et qu'on répète la même opération de chauffage, la quantité d'éther formé est notablement augmentée.

On n'a plus alors qu'à distiller le résidu *directement* dans le vide, *sans aucun lavage*, d'abord sans colonne et dans d'assez larges limites de température (de 125 à 150° sous 177 mm. par ex.) pour éliminer les traces d'HCl présentes qui s'en vont dans la trompe ainsi que pour séparer grosso modo l'adipate d'éthyle de l'acide adipique inaltéré et de la petite quantité d'adipate acide d'éthyle formée, puis on rectifie le distillat en utilisant une petite colonne.

On obtient ainsi de 175 à 180 gr. d'adipate d'éthyle neutre (éb. = 134° sous 177 mm.) soit un rendement de 85 à 88 0/0 de la théorie.

Il est possible en répétant un 3e traitement identique au deuxième d'arriver à une transformation intégrale de l'acide en éther, mais l'amélioration obtenue ne compense pas la perte de temps et si l'on a une série d'opérations à effectuer, mieux vaut rassembler les résidus de distillation et les traiter séparément.

Au cours de notre travail nous avons en outre fait une constatation très intéressante au point de vue pratique à savoir qu'au lieu de prendre, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, du mélange alcool et toluène n'ayant pas encore servi, il suffit de sécher, par agitation avec du carbonate de potasse anhydre, le mélange azéotropique ternaire qu'on a distillé et — après l'avoir filtré et redistillé rapidement pour éliminer les traces de sels en dissolution — de l'employer tel quel à la place de réactif neuf.

Le mélange alcool-toluène ainsi régénéré après dessiccation sur le CO^3K^2 a une densité de 0,835, soit 90° à l'alcoomètre de Gay Lussac. Il peut être conservé et utilisé indéfiniment pour d'autres éthérifications à condition de lui ajouter la quantité d'alcool qui doit entrer en réaction.

Cette méthode d'éthérification présente comme on le voit de nombreux avantages.

Tout d'abord elle ne met en œuvre que de l'alcool *ordinaire* et quelques gouttes d'HCl du commerce comme catalyseur; elle ne nécessite ni décantation, ni extraction à l'aide d'un dissolvant approprié, ni lavage aqueux ou alcalin et n'entraîne par conséquent aucune perte de matière quelconque. De plus elle elle est rapide puisqu'une durée de chauffage de 2 heures *en tout* suffit à assurer l'éthérification dans des conditions très satisfaisantes.

Enfin, elle ne se limite pas à la seule préparation de l'adipate d'éthyle car elle peut être mise à profit pour éthérifier la plupart des acides organiques et nous l'avons, entre autres, étendue avec plein succès à l'éthérification des acides glutarique, succinique, décanoïque et stéarique.

Dans ces derniers cas l'absence de lavage alcalin est particuliè-

(9) Il est en effet inutile d'ajouter à nouveau HCl puisque ce dernier n'est pas entraîné par le liquide volatil.

remeut avantageuse en ce sens qu'on évite ainsi la formation de savons gênants.

Naturellement le modus faciendi que nous venons de décrire ne rend son plein effet que lorsqu'il s'agit de préparer des masses assez importantes d'éther-sel car la durée de chauffage doit être la même pour une petite quantité de matière que pour une grande.

D'autre part il faut avoir affaire — comme c'est le cas avec les éthers des diacides cités plus haut — à des éthers-sels dont le point d'ébullition est assez élevé et très nettement différent de celui des acides initiaux pour qu'on puisse effectuer la séparation par simple rectification mais il va sans dire que rien n'empêche dans les autres cas, surtout lorsqu'il s'agit d'acides insolubles dans l'eau, de faire intervenir les lavages alcalins classiques.

Nous ajouterons pour terminer que certains acides (l'acide cinnamique entre autres) se prêtent mal à ce procédé d'éthérification économique et rapide.

Il n'en est pas moins vrai que ce dernier mérite d'être souvent mis à profit et nous ne serions pas étonnés qu'à notre insu il le soit déjà, principalement dans quelques laboratoires industriels.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 47. — Préparation du nitro-3-amino-2-phénol; par E. FOURNEAU et M. et Mme J. TRÉFOUEL

(7.3.1927.)

Bien que les amino-nitrophénols aient fait l'objet d'un très grand nombre de recherches, deux isomères sur dix, les 2-amino-3-nitrophénol et 2-nitro-3-amino-phénol n'avaient pu encore être préparés.

Ayant besoin du premier pour préparer l'acide oxyamino-phénylarsinique correspondant, nous avons été conduits à eu chercher un mode d'obtention, et après plusieurs essais infructueux, nous sommes arrivés, par une voie il est vrai assez détournée, à obtenir le produit désiré. Il ne reste donc plus qu'un nitro-aminophénol à préparer pour compléter la série des dix isomères.

Nous sommes partis de l'acide benzoxazolonearsinique qui a été obtenu pour la première fois par Benda (1). Cet acide est nitré ; la fonction nitrée se place en ortho par rapport à la fonction aminée. Par l'acide sulfurique on détache le reste acide arsinique en même temps qu'on ouvre la fonction benzoxalone, et on obtient ainsi le nitroaminophénol-3.2.1 :

O-CO ; NH^2, NH → O-CO ; NH ; AsO^3H^2 → O-CO ; NH, NO^2 ; AsO^3H^2 → OH ; NH^2, NO^2

(1) Casella, E. P. 240969 et E. P. 240968. Brevets suisses 113832 et 114282.

Acide benzoxazolone-arsinique.

Chlorhydrate d'aminobenzoxazolone : 37gr,5; eau, 187 cc.; HCl, 7,6 *n* 40 cc. Diazoter entre 5 et 10° (dissolution complète) par 66 cc. de nitrite de soude 5 *n*. Abandonner une heure (la température monte jusqu'à 12-15°). Décomposer à 25-30° par une solution de : arsénite de sodium, 109gr,5; eau, 127 gr.+5 cc. SO^4Cu. Ajouter immédiatement 225 cc. de soude 2 *n*. Abandonner 1 2 h. environ au bain-marie en agitant jusqu'à ce que la mousse soit tombée. Filtrer. Acidifier fortement au rouge Congo. Ajouter du noir à chaud, et filtrer rapidement. L'acide se sépare tout de suite en aiguilles. Revenir à une acidité un peu plus faible. Reprendre le noir par CO^3Na^2 (2 *n*) à chaud, filtrer et précipiter par HCl, plusieurs fois si nécessaire.

Rendements : 26 grammes.

Le sel de soude est assez peu soluble.

Acide 3.4-benzoxazolone-5-nitroarsinique.

Acide benzoxazolonearsinique : 6gr,2; SO^4H^2 (66°), 31gr,5. Dissoudre par petites portions dans un mortier, puis nitrer vers 10° par un mélange de 11cc,2 de : SO^4H^2 (66°), 5cc,6 et NO^3H (40°), 5cc,6. Abandonner une nuit. Précipiter par une assez grande quantité de glace. La précipitation commence au bout de quelques minutes, mais dure pendant longtemps. Laisser au moins 24 h. à la glacière. On obtient des petits cubes réguliers constitués par l'acide cherché.

Rendement : 4 gr. environ.

Amino-2-nitro-3-phénol.

Acide 3.4-benzoxazolone-5-nitroarsinique : 20 gr.; SO^4H^2 (20 *n*), 50 cc Chauffer 3/4 d'heure à reflux puis neutraliser par NH^3 au rouge Congo en présence de glace. Extraire plusieurs fois à l'éther. Reprendre les cristaux par NaOH *n* et précipiter par l'acide acétique. Aiguilles rouges. Rendement 3 gr. env.

Ces aiguilles sont redissoutes dans l'alcool chaud. La solution est refroidie et filtrée en présence de noir animal. On y ajoute alors 2 vol. d'eau. Peu à peu, se précipite l'aminonitrophénol sous la forme de petits rhomboèdres rouges réunis en une masse cristalline. Chauffé, le nitroaminophénol commence à se sublimer vers 190° et fond à 212°.

Pour l'identifier, nous l'avons transformé en piasélénol tout à fait caractéristique du diamino-2.3-phénol. Pour cela on traite l'aminonitrophénol par la poudre de fer en présence d'acide acétique. On mélange 1 gr. de nitroaminophénol, 10 cc. d'eau, 1 gr. de limaille de fer porphyrisée et 2gr,5 d'acide acétique. Le mélange s'échauffe; la solution. tout d'abord rouge, noircit à la surface. On ajoute du carbonate de soude avec précaution en présence de tournesol, puis assez de soude pour dissoudre le diaminophénol.

On filtre. On acidifie rapidement par HCl en présence de rouge Congo. On agite avec un peu de noir animal. On filtre, on dilue la solution et on y ajoute une solution d'acide sélénieux. Des aiguilles jaunes se précipitent; on les purifie par sublimation; elles fondent à 190° et sont tout à fait identiques avec le piasélénol du diaminophénol obtenu par réduction du diaminophénol correspondant. Le mélange fond également à 190°.

Acétyl-amino-2-nitro-3-phénol. — L'*o*-nitroaminophénol est dissous dans un excès d'anhydride acétique. Faire bouillir la solution, refroidir, ajouter 1 vol. 1/2 d'eau. Faire bouillir en présence de noir, filtrer. Le dérivé acétylé se sépare par refroidissement. Faire redissoudre dans un peu de soude et précipiter par l'acide acétique. Faire recristalliser dans l'eau et l'acide acétique. Aig. jaunes. F. 172°.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique, Institut Pasteur.)

N° 48. — Préparation et dédoublement de l'acide para-nitro-phényl-éthylacétique;

par MM. E. FOURNEAU et G. SANDULESCO.

(7.3.1927.)

Dans deux mémoires antérieurs (1) nous avons publié quelques essais de dédoublement d'acides organiques et de leurs dérivés nitrés (acide phénoxypropionique et dérivés nitrés ortho-, méta-, para-). Nous espérions préparer, à l'aide de ces acides, des dérivés acidylés isomères d'aminoalcools à propriétés anesthésiques dont nous aurions pu ainsi étudier l'action physiologique en fonction de leur pouvoir rotatoire. Nous comptions aussi rencontrer dans ces acides certaines qualités (cristallisation facile des sels, point de fusion élevé, etc.) qui sont particulièrement recherchées des chimistes et qui les auraient rendus utilisables pour le dédoublement des bases racémiques.

Aucun acide actif, eu effet, ne répond à tous les desiderata: l'acide sulfobromocamphorique lui-même, qui a rendu de si grands services à Pope, ne nous a pas permis de dédoubler un seul aminoalcool de la série de la stovaïne ou de l'éphédrine.

Or, les acides nitrophénoxypropioniques n'ont pas répondu à notre attente; ils pourront sans doute rendre des services dans certains cas mais, avec les amiuo-alcools, ils fournissent des éthers dont les sels sont difficilement cristallisables et, au surplus, très peu anesthésiques. (Les acides phénoxypropioniques sont, en réalité, des acides gras et on sait que les dérivés de ces acides sont peu ou pas anesthésiques.)

(1) FOURNEAU et SANDULESCO, Dédoublement de l'acide phénoxypropionique et de l'acide *o*-nitrophénoxypropionique en leurs composants actifs, *Bull. Soc. Ch.* 1922 (4), t. 31, p. 988. — FOURNEAU et SANDULESCO, Dédoublement des acides *p*-nitro et *m*-nitrophénoxypropioniques, *Bull. Soc. Ch.*, 1923 (4), t. 33, p. 459.

Nous avons porté nos efforts sur d'autres acides, tout d'abord sur l'acide phényléthylacétique ou plutôt sur son dérivé para-nitré qui cristallise bien (1) $NO^2C^6H^4\text{-}CH(C^2H^5).CO^2H$.

Le nitrile de l'acide phényléthylacétique se prépare facilement avec d'excellents rendements en suivant les indications de Taboury et Boudroux (2). Les voici en quelques mots :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant on place 34 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé que l'on recouvre avec 300 gr. de benzène anhydre (3). A l'aide d'une ampoule à brome on fait tomber lentement 90 gr. de cyanure de benzyle. Le liquide devient rouge foncé et s'échauffe. Après l'introduction du cyanure on chauffe 15 minutes au bain-marie, puis on laisse refroidir. Le liquide est brun. Il contient un faible dépôt d'amidure non attaqué.

On y ajoute à froid, goutte à goutte, 130 gr. d'iodure d'éthyle dissous dans 100 gr. de benzène. La réaction est vive; il se forme un abondant précipité d'iodure de sodium. Après avoir chauffé 15 minutes au B.-M., on laisse refroidir. On ajoute, en agitant, un égal volume d'eau. La couche benzénique est décantée et desséchée sur $CaCl^2$. On chasse le benzène et on fractionne le résidu à la pression ordinaire. Fraction, 240-245°; rendement, 91 gr.

La saponification du nitrile est difficile; il faut le chauffer en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré pour le transformer en acide. Par contre le nitrile nitré s'hydrolyse très facilement.

Acide nitrophényléthylacétique.

Nitrophényléthylacétonitrile $NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(C^2H^5)(CN)$. — On prend . Nitrile, 100 gr.; NO^3H (à 48°), 300 gr.; acide sulfurique, 600 gr. On maintient la température entre 0° et + 5°. L'introduction du cyanure dans le mélange sulfonitrique doit être lente car le liquide s'échauffe fortement. On verse sur de la glace. Il se sépare un produit huileux qu'on sépare de la partie aqueuse dans une ampoule à décantation. On ajoute ensuite dans l'ampoule environ 200 cc. d'éther pour dissoudre l'huile qui adhère encore aux parois. La solution éthérée est lavée avec une solution de CO^3Na^2 à 10 0/0. On chasse l'écher.

Saponification du nitrile : $NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(C^2H^5)CN$. — Le produit nitré brut est traité par un mélange de 300 cc. SO^4H^2 (66° Bé) et de 200 cc. H^2O. On chauffe jusqu'à commencement de réaction et on agite énergiquement pendant quelque temps. On porte à l'ébullition qu'on maintient 1/2 h. Par refroidissement le liquide se prend en masse. On ajoute 1 litre d'eau et on essore. Le produit essoré est dissous *à chaud* dans un excès de CO^3Na^2. On épuise la solution à l'éther, on la décolore avec du noir animal et on la rend for-

(2) *C. R.*, t. **150**, p. 532.
(3) M. Boudroux emploie l'éther.

tement acide par HCl. (Rendement en produit brut : 95 gr. On fait cristalliser les 95 gr. dans 200 cc. de benzène. Le produit cristallisé fond à 119-120°.

Pour avoir le produit tout à fait pur, on fait recristalliser dans l'alcool à 50°. Les rendements de cette cristallisation sont bons. 35 gr. cristallisés dans 200 cc. d'alcool à 50° fournissent 27 gr. de produit pur, F. 122-123°.

La cristallisation du produit pur dans l'alcool à 50° est caractéristique. Elle se présente à la surface du liquide sous forme de petits carrés très régulièrement disposés.

L'acide, très soluble dans le chloroforme et l'éther acétique est peu soluble dans le benzène et CCl^4, mais il y cristallise très bien. Le sel de soude donne des solutions à peine colorées en jaune.

Dosage : 0gr,330 acide nitré (en présence de phtaléine). Trouvé : 15cc,9 NaOH $n/10$. Théort 15cc,7.

La place de la position nitrée est très facilement déterminée par une simple oxydation par le mélange suivant : Acide, 2 gr.; MnO^4K, 10 gr.; H^2O, 400 gr. On chauffe jusqu'à décoloration, on concentre et on précipite par l'acide chlorhydrique. Cristallisé dans l'eau, le produit obtenu fond à 234°. L'acide para-nitro-benzoïque (Poulenc) F. 234°. Mélange, F. 234°.

Dosage : (Phtaléine) substance 0,275 exige 16cc,4, NaOH $n.10$. Trouvé : 16cc,6.

Acide para-aminophényléthylacétique $NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH(C^2H^5)COOH$.
(4)

Acide nitré, 10 gr.; $SnCl^2.2H^2O$, 35 gr. On ajoute au mélange 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré et 50 cc. d'eau. On chauffe au B.-M. jusqu'à dissolution complète. On évapore à sec dans le vide. Le résidu sec est dissous dans deux litres d'eau, puis l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré. On filtre et on évapore à siccité dans le vide. Le résidu est repris en deux fois par 25 cc. d'eau, on filtre et on précipite par NaOH jusqu'à acidité nulle au rouge Congo.

La précipitation du produit est extrêmement lente; la précipitation totale exige quelques heures de repos dans un mélange réfrigérant. Il se précipite à l'état cristallisé.

Propriétés. — Très soluble à chaud dans l'eau, cristallise par refroidissement en belles aiguilles. F. 142-143°.

Acide para-acétylaminophényléthylacétique $C^6H^4<^{CH(C^2H^5)\text{-}COOH}_{NH.COCH^3}$.
(4)

On le prépare en ajoutant successivement et en refroidissant 3 cc. d'anhydride acétique et 10 cc. de soude N concentrée à une solution de 2 gr. d'acide aminé dans 10 cc. d'acide sulfurique n.

Peu soluble dans l'eau à chaud. Cristallise en paillettes nacrées. Cristallisé dans l'alcool dilué il fond à 208-209°.

Amide de l'acide para-nitrophényléthylacétique :

$$C^6H^4{<}^{CH(C^2H^5)\text{-}CONH^2}_{NO^2 \; (4)}.$$

2 gr. d'acide nitré sont chauffés au B.-M. avec un excès de chlorure de thionyle jusqu'à dissolution complète. On distille l'excès de $SOCl^2$ dans le vide au B.-M. On reprend le résidu par 25 cc. d'éther anhydre et on verse dans le même volume d'ammoniaque concentré. On distille l'éther, on essore le produit et on fait cristalliser dans environ 200 cc. d'eau légèrement ammoniacale. F. 139-140°. Se présente en belles aiguille jaune clair.

Dédoublement de l'acide para-nitrophényléthylacétique.

Les essais sont résumés dans le tableau suivant :

Cinchonine	Belles cristallisations.	Pas de dédoublement.
Cinchonidine	—	—
Quinine	—	—
Quinidine	Très mauvaise cristallisation.	Acide gauche.
Strychnine	Non cristallisable.	
Brucine	Belle cristallisation.	Pas de dédoublement.
Morphine...........	Belle cristallisation.	Acide droit.

De tous les alcaloïdes, seule la morphiné nous a permis d'avoir l'acide droit pur. L'acide gauche pur est très difficile à obtenir.

Une première opération effectuée sur 20 gr. de sel de morphine nous a conduit, après 3 cristallisations successives, à un acide de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +15°,28$.

Le sel de morphine étant extrêmement peu soluble dans l'eau à froid et dans la plupart des solvants organiques, nous fûmes obligés de suivre la variation du pouvoir rotatoire de l'acide. D'ailleurs nous avons eu l'occasion, au cours de nos recherches, de constater que la variation du pouvoir rotatoire en valeur absolue du sel d'un alcaloïde peut provenir non seulement d'un enrichissement en l'un des deux acides énanthiomorphes, mais aussi d'une dissociation partielle, suffisante pour accuser des variations de pouvoir rotatoire notables.

Pour avoir donc une garantie absolue sur le degré de pureté de l'acide actif contenu dans le sel d'alcaloïde au cours de la purification, il faut suivre son pouvoir rotatoire et non pas celui du sel de l'alcaloïde.

La morphine que nous avons employée a été purifiée avec soin. Elle avait pour pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -130°,5$ (morphine pure $(\alpha)_D = -130°,9$) (1).

Le sel de morphine obtenu dans la première opération et contenant un acide de $(\alpha)_D = +15°,28$ nous a servi pour amorcer les cris-

(1) *Chem. Soc.*, t. **77**, p. 1037.

tallisations de la deuxième opération; ceci nous a permis d'accélérer la purification.

Dédoublement. — Acide, 4gr,180 ; morphine, 6gr,060. Il vaut mieux pulvériser la morphine car la dissolution est lente. On dissout les quantités ci-dessus dans 700 cc. d'eau Après un repos de 24 h. on obtient 6gr,500 à 6gr,700 de sel de morphine de l'acide droit.

Nous avons réuni quatre opérations identiques ce qui nous a fourni 26gr,500 de sel. C'est une quantité minimum car la purification est longue. L'acide contenu dans cette fraction a un pouvoir rotatoire de : $(\alpha)_D = + 25°,33$.

On fait recristalliser le sel de morphine dans 30 cc. d'eau environ. Les rendements de 83-86 0/0 à la T de 20°. Au bout de la quatrième cristallisation, le produit est pur, car le pouvoir rotatoire de l'acide qu'on en retire reste constant.

Isolement de l'acide. — On dissout 1gr,5 de sel de morphine dans 70 cc. d'eau, à chaud. On filtre, ou traite par 2cc,9 de soude normale, en amorçant avec une trace de morphine et on refroidit. On sépare la morphine et on précipite l'acide par l'acide chlorhydrique en refroidissant fortement la solution pour éviter la formation d'un précipité huileux. L'acide actif droit recristallisé dans l'alcool à 50 0/0, fond à 108-109° (acide racémique 123-124° $(\alpha)_D = + 53,33$ (solution dans l'alcool absolu contenant 1,50 0/0 d'acide).

Traitement des eaux-mères. — Les eaux-mères sont évaporées à sec dans le vide. Le sel recristallisé dans l'eau donne un acide à pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = - 38°,66$ (1gr,5 dans 100 cc. de solution alc. abs., tube 20 cm.).

La troisième recristallisation nous a donné un acide $(\alpha)_D = - 33°,3$ (mêmes conditions).

On peut déduire que le sel s'enrichit en acide droit.

Nous avons isolé l'acide et essayé de faire cristalliser le sel de brucine, mais il cristallise mal et, en somme, nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir l'acide gauche à l'état pur.

Nous poursuivons les essais de dédoublement en partant de l'acide para-acétylaminophényléthylacétique qui a l'avantage de fondre plus haut que l'acide nitré et dont les sels cristallisent très bien.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur).

N° 49. — Sur une nouvelle synthèse du thymol ; note de MM. G. AUSTERWEIL et L. LEMAY.

(22.2.1927.)

Dans une note présentée au début de l'année dernière à l'Académie des Sciences, MM. L. Bert et P. Ch. Dorier décrivent un procédé (1) fort élégant, mais un peu compliqué pour la synthèse du thymol à partir du cymène.

(1) *C. R.*, le 4.1.1926.

Dans d'autres publications, M. L. Bert (2) émet l'avis que la préparation industrielle du thymol pourrait devenir possible en partant du cumène, en passant par la réaction de Grignard au cymène, suivant ensuite les méthodes indiquées en Amérique par Phillipps. Ce procédé nous paraît fort compliqué et guère applicable à l'industrie. L'un de nous ayant étudié (3), il y a quatre ans, quelques procédés permettant la synthèse industrielle du thymol à partir du *p*-cymène, nous avons cru intéressant de décrire un de ces procédés, lequel peut donner même au laboratoire des rendements intéressants en thymol, par des moyens très simples et rapides, en partant du cymène même, cette dernière matière première étant très facilement accessible.

Le cymène (*p*-cymène) est un corps qui se trouve en grandes quantités sur le marché sous forme plus ou moins pure, sous le nom de « térébenthine de sulfite » comme résidu de la fabrication de la pâte à papier par le procédé au bisulfite (4).

Il peut aussi être obtenu industriellement en déshydrogénant les terpènes monocycliques (limonènes, dipentènes, terpinènes) par la méthode de Sabatier (5), les terpènes monocycliques étant des résidus de fabrication : dans l'industrie de la déterpénation des huiles essentielles, dans l'industrie du camphre synthétique et du terpinéol, donc facilement accessibles.

Le *p*-cymène, après purification à l'aide d'acide sulfurique et rectification, est nitré d'après le procédé d'Andrews (6), le nitrocymène brut ainsi obtenu est rectifié dans le vide ; c'est un liquide jaune, d'une densité de 1,075 à 15°C, bouillant à 130°C sous 9 mm.

Pour passer du nitrocymène, qui contient le groupe nitro en ortho par rapport au groupe méthyle, au thymol, qui contient le groupe hydroxyle en méta par rapport au méthyle du cymène, il faut employer un petit détour. On réduit le nitrocymène en cymylhydroxylamine, que l'on isomérise ensuite par la méthode de Gattermann en *p*-aminothymol. Il ne s'agit plus ensuite que d'éliminer le groupe amino, ce qui est atteint par les méthodes classiques en usage à cet effet, c'est-à-dire la diazotation du *p*-aminothymol et le traitement du diazoïque par un réducteur.

Les réactions se passent selon le schéma suivant :

CH^3 — I — C^3H^7 → CH^3, NO^2 — II — C^3H^7 → CH^3, $N<^{H}_{OH}$ — III — C^3H^7 →

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 37, p. 1252, 1397.
(3) Comp. Brev. Fr. n° 584887, Br. All. 413527, 416916.
(4) Klason, *D. ch. G.*, t. 33, p. 2343.
(5) Sabatier, la catalase, 2e éd. 1920, p. 248.
(6) *Journ. Ind.* et *Eng. Chem.*, 1918, p. 453.

$$\text{(IV)}\ C_6H_2(CH_3)(NH_2)(OH)(C_3H_7) \longrightarrow \text{(V)}\ C_6H_2(CH_3)(N{=}N\text{-}Cl)(OH)(C_3H_7) \longrightarrow \text{(VI)}\ C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$$

L'opération du passage du nitrocymène à la cymylhydroxylamine est un peu délicate, car cette dernière a tendance à se transformer en azoxycymène et cymidine, et même en nitrosocymène, mais en opérant à des températures relativement basses, et avec des acides pas trop concentrés, comme nous l'indiquons, les rendements sont fort satisfaisants. De même, la diazotation du *p*-aminothymol, qui est un aminophénol, ne peut se faire bien qu'en présence de sels de métaux lourds, sinon il y a formation de quinones (7).

Partie expérimentale.

Nous avons trouvé que la meilleure méthode de passer du nitrocymène à la cymylhydroxylamine est la réduction par l'amalgame d'aluminium (8).

On prépare p. ex. 50 gr. d'amalgame d'aluminium d'après la méthode de Wislicenus et Kauffmann, on le dessèche en les lavant d'abord à l'alcool de 90°, puis à l'éther, puis on y ajoute 35 gr. de nitrocymène dissous dans 250 gr. à 300 gr. d'éther de pétrole, ou de benzène exempt de thiophène, ou, ce qui est encore mieux, dans l'huile de vaseline pure. Ensuite, on ajoute goutte à goutte et en refroidissant extérieurement, par un mélange d'eau et de glace, 10 gr. d'eau. Dès que l'effervescence cesse, on essore rapidement. Le liquide d'essorage, qui contient du nitrocymène inattaqué à côté de la base de la cymylhydroxylamine, est extrait par 250 à 300 gr. d'acide chlorhydrique ou sulfurique bien dilué. La solution aqueuse contient le sel de cymylhydroxylamine, qui peut facilement être relargué : la solution huileuse contient le nitrocymène non attaqué et peut subir un nouveau traitement de réduction.

Le chlorhydrate ou le sulfate de cymylhydroxylamine, s'il n'est pas relargué (ce qui est inutile si l'on prépare le thymol) est isomérisé en chlorhydrate de *p*-aminothymol par simple chauffage au bain-marie pendant 20 à 25 minutes, à 60 à 80° C ; le virement de couleur de la solution, vers le rose violâtre, permet de suivre la marche de l'isomérisation.

On peut ou bien relarguer le chlorhydrate de *p*-aminothymol et le recristalliser dans l'alcool méthylique ou l'eau légèrement bisulfitée, ou bien le diazoter directement dans cette solution, après refroidissement à 0°, —5° C, en présence d'environ la moitié de son poids de sulfate de zinc. Le liquide diazoté est versé dans une solu-

(7) Comp. Br. All. 171024.
(8) Comp. Wislicenus et Kauffmann, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1326.

tion de 50 gr. de protochlorure d'étain dans 150 gr. d'acide chlorhydrique concentré; le thymol se précipite sous forme huileuse après le départ de l'azote : il peut être purifié par entraînement à la vapeur ; les rendements dépassent 70 0/0.

Conclusions. — Pour arriver au thymol à partir du cymène, il suffit donc de passer par quatre phases de préparation : 1° nitration ; 2° réduction (et isomérisation subséquente) ; 3° diazotation ; 4° élimination de l'azote. Toutes ces opérations sont courantes dans l'industrie des matières colorantes, et nous croyons de ce fait, que ce procédé, par sa simplicité et par l'accessibilité de ses matières premières, peut jouer un certain rôle dans la synthèse industrielle du thymol.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie Landaise de la gemme et ses dérivés.)

N° 50. — Etude de l'action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone, par MM. Charles DUFRAISSE et Henri MOUREU.

(31.1.1927.)

Partie Théorique.

L'objet initial de nos recherches était la continuation d'une étude d'ensemble de la stéréoisomérie éthylénique dans la série de la benzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5 (1).

Nous nous sommes préoccupé d'étudier l'influence d'un groupement aminé sur la formation et les propriétés des stéréoisomères susceptibles de prendre naissance. On verra que le développement rationnel de ce travail nous a obligé à rejeter au second plan l'étude purement stéréochimique.

Les dérivés pipéridinés éthyléniques de la série de la benzalacétophénone ont déjà fait l'objet de quelques travaux ; on a pu en effet, par des voies différentes, accéder facilement à deux corps auxquels il a été assigné la formule d'une β-pipéridinobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=C(NC^5H^{10})-C^6H^5. Le premier (E. André) (2) obtenu par addition de la pipéridine au benzoylphénylacétylène C^6H^5-CO-C≡C-C^6H^5 est une substance jaune pâle ; l'autre (Watson) (3) obtenu par action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5, est un corps coloré en rouge. L'individualité propre de ces deux corps ne faisant pas de doute, on pouvait penser que ces deux composés étaient des isomères stéréochimiques. C'est ce que nous nous sommes proposé de vérifier tout d'abord.

(1) Voir Ch. Dufraisse et R. Chaux, *Bull. Soc. chim.* [4], 1926, t. 39, p. 443 ; voir également Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* [9], 1922, t. 17, p. 138-198 ; Ch. Dufraisse et P. Gerald, *Bull. Soc. chim.* [4], 1922, t. 31, p. 1285 ; Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 948.

(2) E. André, *Ann. Chim. Phys.* [8], 1913, t. 29, p. 577.

(3) E. R. Watson, *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1322.

1° *Les deux pipéridinobenzalacétophénones.*

Nous avons reproduit la réaction de Watson et confirmé les expériences de cet auteur (3). Cette réaction consiste dans l'action d'un excès de pipéridine sur une solution alcoolique d'α-bromobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5$; elle donne naissance à deux corps : l'un dipipéridiné et saturé (corps B ; nous l'étudierons plus loin) l'autre monopipéridine et éthylénique qui retiendra plus particulièrement notre attention pour le moment.

Si les deux corps décrits comme étant des β-pipéridinobenzalacétophénones $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$ sont des stéréoisomères, leur hydrolyse doit conduire au même composé : la substance décrite par E. André fournit ainsi exclusivement du dibenzoylméthane $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$; c'est donc bien une β-pipéridinobenzalacétophénone ;

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\displaystyle NC^5H^{10}}{\underset{|}{C}}\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \end{array} \qquad (I)$$

Nous sommes parvenu à hydrolyser très régulièrement le corps rouge de Watson ; il en est résulté une substance jaune pâle, stable dans le vide, mais très altérable à l'air ; la composition centésimale de cette substance est la même que celle du dibenzoylméthane, mais tous ses caractères la distinguent de cette dicétone ; ce composé est une dicétone α, le phénylbenzylglyoxal $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ (4). Il résulte donc de nos expériences que le corps obtenu par Watson est l'isomère de position α de celui d'André. Sa constitution, contrairement aux vues de Watson, est celle d'une α-pipéridinobenzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NC^5H^{10}}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C^6H^5 \qquad (II)$$

2° *Le corps saturé (corps A).*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

D'après l'examen des formules de constitution de l'α-bromobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5$ et du corps rouge de Watson $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5$ le mécanisme de l'action de la pipéridine réalisant le passage de la cétone éthylénique α-bromée à la cétone éthylénique α-pipéridinée paraîtrait devoir consister en une simple substitution de l'atome de brome par le résidu pipéridiné avec élimination de HBr (réaction d'Hoffman) :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5 + 2C^5H^{10}NH \longrightarrow$$
$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5 + C^5H^{10}NH,HBr$$

(4) O. Widman, *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 484 ; H. Jörlander, *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 415.

Cette réaction de substitution pouvait suffire à la rigueur pour expliquer la formation du corps pipéridiné éthylénique (II), mais elle ne permettait pas de rendre compte de l'apparition en quantité importante d'un dérivé dipipéridiné; nous nous sommes donc proposé d'étudier la réaction de Watson.

Au cours d'un travail précédent, l'un de nous (5) a mis en évidence la grande réactivité de la liaison éthylénique de l'α-bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5 vis-à-vis de certains réactifs basiques tels que les alcoolates alcalins.

Dans une première phase, l'éthylate de Na, agissant comme catalyseur, détermine la fixation d'une molécule d'alcool sur la double liaison avec formation d'un composé saturé, l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone :

$$C^6H^5\text{-CO-CBr=CH-}C^6H^5 \xrightarrow{C^2H^5OH} C^6H^5\text{-CO-CHBr-CH(O}C^2H^5\text{)-}C^6H^5$$

Dans une seconde phase, l'éthylate de sodium entrant en réaction élimine HBr et crée de nouveau une liaison éthylénique :

$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-CH(O}C^2H^5\text{)-}C^6H^5 \xrightarrow{-HBr} C^6H^5\text{-CO-CH=C(O}C^2H^5\text{)-}C^6H^5$$

La position en β du résidu éthoxylé est bien déterminée : l'hydrolyse du dérivé éthylénique conduit en effet à une dicétone β, le dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5.

Nous nous sommes donc demandé si l'action des amines n'était pas parallèle à celle des alcools et si la pipéridine n'agissait pas pour son propre compte en se fixant tout d'abord sur la double liaison de l'α-bromobenzalacétophénone pour donner un composé intermédiaire saturé. L'expérience a confirmé cette hypothèse; en procédant avec précaution, nous avons réussi à isoler un tel composé, porteur à la fois de brome et de pipéridine, dont l'apparition très éphémère avait échappé à Watson; nous le désignerons sous le nom de corps A. Nous avons pu préparer le corps A en grandes quantités et étudier ses propriétés.

C'est un corps cristallisé, instable même dans le vide, s'altérant rapidement à l'air, très sensible à l'action des alcalis, donnant avec les acides des sels stables. La présence du résidu pipéridiné sur l'atome de carbone déjà porteur de brome confère à l'atome de brome une mobilité particulièrement grande. Traité par l'éthylate de sodium, le corps A perd une molécule de HBr et donne naissance exclusivement à l'α-pipéridinobenzalacétophénone de Watson C^6H^5-CO-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5.

Il résulte de cette réaction que le corps A possède la constitution d'une α-bromopipéridinobenzylacetophénone C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5; les rendements étant excellents, cette réaction nous a en outre permis de réaliser une méthode pratique de préparation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone (II) à partir de l'α-bromobenzalacétophénone.

(5) Ch. Dufraisse et P. Gérald, *Bull. Soc. chim.* [4], 1922, t. 31, p. 1285.

Traité par un excès de pipéridine, le corps A donne naissance à un mélange de corps dipipéridiné (corps B) et de corps rouge de Watson (II) : *le corps A est donc la substance mère des deux composés qui se forment dans la réaction de Watson.*

Les faits qui viennent d'être exposés nous permettent en outre d'expliquer le mécanisme véritable de la formation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone par l'action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone : dans une première phase de la réaction, la pipéridine se fixe sur la double liaison de l'α-bromobenzalacétophénone en donnant naissance au corps A :

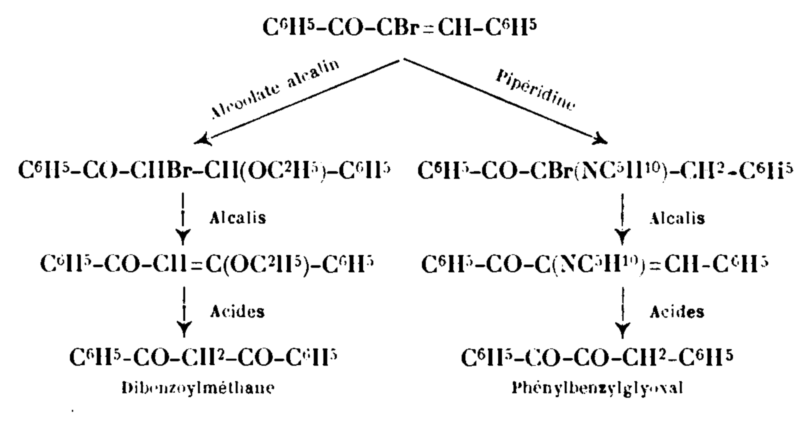
$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,C^5H^{10}NH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 .$$

Dans une 2e phase, l'excès de pipéridine agit comme alcali en enlevant au corps A une molécule de HBr et en rétablissant la liaison éthylénique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \xrightarrow[-\,HBr]{+\,C^5H^{10}NH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5$$

3° *Les deux transformations de l'α-bromobenzalacétophénone.*

En rapprochant maintenant les réactions avec la pipéridine de celles avec l'alcoolate rappelées ci-dessus, nous aboutissons à la remarque suivante : *on peut, par des transformations régulières d'un seul et même corps préparer avantageusement, à volonté, soit une dicétone β, soit une dicétone α* :



4° *La dipipéridinobenzylacétophénone*

(Corps B.)

Nous rappellerons que le corps B (dipipéridiné) prend naissance en notable quantité à côté de l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^5$, quand on fait réagir sur l'α-bro-

mobenzalacétophénone un excès de pipéridine (3); le corps B doit répondre à l'une des constitutions suivantes :

$$C^6H^5\text{-CO-}\underset{\underset{(NC^5H^{10})^2}{|}}{C}\text{-CH}^2\text{-}C^6H^5 \qquad \text{(III)}$$

ou

$$\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{C^6H^5\text{-CO-CH}}\text{———}\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{CH\text{-}C^6H^5} \qquad \text{(IV)}$$

Nous avons reconnu qu'il ne se formait ni à partir de l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-CO-C}(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$, ni à partir de la β-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-CO-CH}=C(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$, la double liaison de ces deux composés se refusant à fixer une nouvelle molécule de pipéridine.

La formation du corps B à partir du corps A nous a semblé fournir l'explication du mécanisme de l'apparition de ce corps dipipéridiné dans la réaction de Watson : il y aurait élimination d'une molécule de HBr entre l'atome de brome du corps A et l'atome d'hydrogène à l'azote de la pipéridine :

$$C^6H^5\text{-CO-}\overset{\overset{\boxed{BrH}\text{-}NC^5H^{10}}{|}}{\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{C}}\text{-CH}^2\text{-}C^6H^5 \longrightarrow C^6H^5\text{-CO-}\overset{\overset{NC^5H^{10}}{|}}{\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{C}}\text{-CH}^2\text{-}C^6H^5$$

Le corps B serait donc une α.α-dipipéridinobenzylacétophénone (III).

Afin de confirmer notre hypothèse nous avons cherché à remplacer par d'autres radicaux l'atome de brome très labile du corps A : l'acétate de potassium notamment réagit sur le corps A d'une manière très analogue à la pipéridine : on obtient ici aussi un mélange d'α-pipéridinobenzalacétophénone (II) (élimination de HBr) et d'un corps saturé (substitution) :

$$C^6H^5\text{-CO-}\overset{\overset{OCO\text{-}CH^3}{|}}{\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{C}}\text{-CH}^2\text{-}C^6H^5$$

la constitution de ce composé est confirmée par son hydrolyse alcaline : celle-ci conduit en effet au phénylbenzylglyoxal $C^6H^5\text{-CO-CO-CH}^2\text{-}C^6H^5$ et la formation de cette dicétone α s'interprète facilement par le schéma suivant :

$$\begin{array}{c}C^6H^5\text{-CO-C-CH}^2\text{-}C^6H^5\\ \diagup \quad \diagdown \\ \boxed{CH^3\text{-CO-O} + H}\text{-OH} \quad NC^5H^{10}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}C^6H^5\text{-CO-C-CH}^2\text{-}C^6H^5\\ \diagup \quad \diagdown \\ O\boxed{H \quad NC^5H^{10}}\end{array}$$

$$\longrightarrow C^6H^5\text{-CO-CO-CH}^2\text{-}C^6H^5$$

Si le corps B a bien lui aussi ses deux constituants en α (III), son hydrolyse devrait de même conduire facilement au phénylbenzylglyoxal. Nous avons hydrolysé le corps B par l'acide sulfurique étendu; nous avons pu, à la vérité, caracteriser une très petite quantité de phénylbenzylglyoxal parmi les produits obtenus; mais la réaction dominante est une scission de la molécule qui conduit à de l'ω-pipéridinoacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2-NC^5H^{10}$, de la benzaldéhyde et de la pipéridine. Or on ne peut guère rendre compte d'une manière simple de l'apparition de ces divers produits en admettant pour le corps B la formule III. Il faut donc admettre la possibilité d'une autre formule : la formule IV, par exemple, se prête à une interprétation facile de la réaction de scission que l'on peut expliquer par le schéma ci-dessous :

$$\begin{array}{l|l} H- & -OH \\ C^6H^5-CO-CH\text{——} & -C\,\boxed{H}-C^6H^5 \quad \longrightarrow \quad C^6H^5-CO-CH^2NC^5H^{10} \\ \quad\quad\quad\quad | & \\ \quad\quad NC^5H^{10} & \boxed{NC^5H^{10}} \end{array}$$

$$+ C^5H^{10}NH + C^6H^5-CHO$$

Ces faits entraineraient donc pour le corps B la constitution d'une α-β-dipipéridinobenzylacétophénone (IV).

En conséquence, deux formules sont possibles d'après les réaction ci-dessus; mais aucune de ces deux formules ne rend suffisamment compte de l'ensemble des faits observés pour être définitivement adoptée.

5° *Le mode de fixation de la pipéridine.*

Les expériences concernant les alcools, rappelées au cours de cet exposé, soulignent la grande réactivité, comparable à celle de la liaison acétylénique, de la double liaison de l'α-bromobenzalacétophénoue ; l'aptitude analogue de ces deux liaisons à fixer certains agents alcalins tels que les alcoolates est particulièrement bien mise en évidence quand ou examine ces deux types de réactions parallèlement sur les deux cétones de même squelette carboné, la cétone éthylénique qui nous occupe, l'α-bromobenzalacétophénone $C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5$, et le benzoylphénylacétylène $C^6H^5-CO-C\equiv C-C^6H^5$. Dans les deux cas on utilise le même catalyseur (alcoolate alcalin) et l'on observe le même mode de fixation de l'alcool (reste alcoxy, R-O- placé en β par rapport au carbonyle) : on peut ainsi préparer le même dérivé éthylénique alcoxylé $C^6H^5-CO-CH=C(OR)-C^6H^5$, aussi bien à partir du benzoylphénylacétylène (fixation pure et simple d'alcool) qu'à partir de la bromobenzalacétophénone (fixation d'alcool puis élimination de HBr) (5).

Il est intéressant de voir ce que devient cette analogie dans le cas des amines. Nous rappellerons que la fixation de la pipéridine sur le benzoylphénylacétylène conduit à la β-pipéridinobenzalacéto-

phénone C^6H^5-CO-CH=C(NC^5H^{10})-C^6H^5 (reste pipéridiné placé en β par rapport au carbonyle).

Si l'analogie avec la série des réactions observées avec les alcools se poursuivait ici, on aurait dû obtenir ce même corps par action de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone (fixation de pipéridine, puis élimination de HBr). Or il n'en est rien, et c'est là l'un des points les plus saillants de nos observations ; le produit final de cette réaction se trouve être une α-pipéridinobenzalacétophénone C^6H^5-CO-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5 : contrairement à ce que l'on était en droit de supposer, le résidu pipéridiné NC^5H^{10} s'est donc fixé ici en α par rapport au carbonyle.

Voici l'interprétation que nous proposons : Considérons le système de doubles liaisons conjuguées de l'α-bromobenzalacétophénone :

$$\overset{4}{O}=\overset{3}{\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{C}}-\overset{2}{C}Br=\overset{1}{C}H-C^6H^5$$

Le groupement électronégatif C^6H^5-CO, en présence d'un réactif basique tel qu'un alcoolate alcalin C^2H^5ONa, va déterminer l'orientation de ce dernier grâce à sa forte attraction vis-à-vis de l'atome de sodium électropositif Na de l'éthylate : il y aura fixation de Na en 4 et de C^2H^5O en 1, ce qui conduit transitoirement au composé $NaO-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{C}=CBr-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle OC^2H^5}{CH}-C^6H^5$. L'excès d'alcool détruira ensuite ce composé en régénérant le catalyseur (l'éthylate de sodium) et en donnant naissance à l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone :

$$NaO-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{C}=CBr-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle OC^2H^5}{CH}-C^6H^5 + C^2H^5OH$$

$$\rightarrow C^2H^5ONa + HO-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{C}=CBr-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle OC^2H^5}{CH}-C^6H^5$$

$$\rightarrow C^6H^5-CO-CHBr-CH(OC^2H^5)-C^6H^5$$

Cette interprétation est en accord avec les expériences de E. P. Kohler. Ce savant a signalé des additions en 1-4 du réactif de Grignard sur les composés du type général $\overset{4}{O}=\overset{3}{\underset{|}{C}}-\overset{2}{\underset{|}{C}}=\overset{1}{C}-$; notamment dans le cas de l'α-bromobenzalacétophénone (6) qui nous intéresse plus particulièrement, il a obtenu le composé $Br-Mg-O-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{C}=\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle Br}{C}-\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle C^6H^5}{CH}-C^6H^5$ par une réaction analogue à celle que nous avons invoquée dans l'interprétation précédente.

(6) E. P. Kohler et R. M. Johnstin, *Am. Chem. Soc.*, 1905, t. 33, p. 35-45.

Par un semblable raisonnement on rend compte d'une manière simple de la fixation en β, par rapport au carbonyle, des alcools et de la pipéridine sur le benzoylphénylacétylène :

$$\overset{4}{O}=\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{3}{C}}-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}-C^6H^5 \xrightarrow{R-OH} HO-\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{4}{\overset{3}{C}}}=\overset{2}{C}=\underset{\underset{OR}{|}}{\overset{1}{C}}-C^6H^5$$

$$\longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OR)\text{-}C^6H^5$$

$$\overset{4}{O}=\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{3}{C}}-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}-C^6H^5 \xrightarrow{C^5H^{10}NH} HO-\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{3}{C}}=\overset{2}{C}=\underset{NC^5H^{10}}{\overset{1}{C}}-C^6H^5$$

$$\longrightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$$

Quant à la réaction de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone, où le résidu pipéridine se place en α par rapport au carbonyle, nous sommes obligés d'admettre que la fixation n'a plus lieu en 1.4 mais en 1.2 :

$$\overset{4}{O}=\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{3}{C}}-\overset{2}{C}Br=\overset{1}{C}H-C^6H^5 \xrightarrow{C^5H^{10}NH} \overset{4}{O}=\underset{\underset{C^6H^5}{|}}{\overset{3}{C}}\text{——}\underset{\underset{NC^5H^{10}}{|}}{\overset{2}{C}}Br-\overset{1}{C}H^2-C^6H^5$$

Cette particularité méritait d'autant plus d'être soulignée que l'addition des amines aux cétones α-β-éthyléniques se produit avec fixation du reste azoté en β, tout comme pour les cétones α-β-acétyléniques, et rentre par conséquent dans la règle générale d'addition en 1.4 proposée plus haut. De nombreux exemples sont connus; citons tout particulièrement celui de l'addition de la pipéridine à la benzalacétophénone (7) qui conduit à la β-pipéridinobenzylacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$. C'est donc à l'influence de l'atome de brome, qui, dans la molécule de la benzalacétophénone, a remplacé l'atome d'hydrogène en α, que doit être attribué le mode exceptionnel de fixation en 1.2 de la pipéridine sur la double liaison de l'α-bromobenzalacétophénone.

Partie Expérimentale.

1° *Action de la pipéridine en excès sur l'α-bromobenzalacétophénone.*

Cette réaction, étudiée pour la première fois par Watson (3), conduit à l'α-pipéridinobenzalacétophenone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$ et à la dipipéridinobenzylacétophénone (corps B). Nous

(7) R. Georgi et A. Schwyzer, *Journ. f. prak. Ch.*, 1912, t. **86**, p. 273; voir pour la fixation d'autres amines sur la benzalacétophénone J. Tambor et F. Wildi, *Ber.*, 1898, t. **31**, p. 349.

en avons repris l'étude et apporté quelques modifications à la technique de l'auteur.

40 gr. d'α-bromobenzalacétophénone sont dissous dans 300 cc. d'alcool absolu; on refroidit dans la glace fondante et on ajoute par petites portions 32 gr. de pipéridine (environ 3 molécules) dissous dans 100 cc. d'alcool absolu. La solution jaunit fortement; bientôt tout se prend en masse (le corps ainsi précipité est l'α-bromopipéridinobenzylacétophénone C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5 corps A). Quand l'addition de pipéridine est terminée, on abandonne une heure dans la glace puis une dizaine d'heures à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, le corps A, réagissant sur l'excès de pipéridine, a complètement disparu et un mélange de corps monopipéridiné (corps rouge) et de corps dipipéridiné (corps B) a cristallisé; on l'essore. L'alcool-mère est évaporé sous faible pression. Le résidu sec ne contient presque uniquement que du corps rouge et du bromhydrate de pipéridine. Le corps rouge est séparé par lavage à l'eau et extraction à l'éther.

Le produit primitivement essoré est lavé plusieurs fois avec de petites quantités d'alcool bouillant qui dissout la totalité du corps rouge et un peu de corps B.

Par essorage, on sépare donc la majeure partie du corps B. La solution alcoolique est fortement concentrée et le corps rouge est séparé du corps B par le procédé décrit par l'un de nous (8) : la solution concentrée, riche en corps rouge, froide et dépourvue de toute amorce cristalline est versée brusquement dans une capsule stérilisée à l'éther, au fond de laquelle on a ensemencé quelques cristaux de corps rouge : celui-ci cristallise le premier; on l'essore rapidement.

Dans cette opération nous avons obtenu au total 20 gr. de corps rouge et 14 gr. de corps B. On les purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Au bloc Maquenne, le corps rouge fond à 101-102°, le corps B à 174°.

2° *Action de la pipéridine sur le benzoylphénylacétylène.*

Cette réaction décrite par E. André (2) conduit à la β-pipéridinobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=C(NC^5H^{10})-C^6H^5. Nous avons reproduit la technique en employant comme dissolvant l'éther anhydre, au lieu de l'éther de pétrole qui nous a semblé donner de moins bons résultats. Après purification par cristallisation dans l'éther anhydre la β-pipéridinobenzylacétophénone fond au bain d'acide à 98-99° (9).

(8) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim.* [9], 1922, t. 17, p. 148.
(9) E. André donne le point de fusion de 81° pour ce composé ; ce point de fusion se rapporte probablement à une forme cristalline instable. Voir à ce sujet Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 746.

3° *Les produits d'hydrolyse des 2 pipéridinobenzalacétophénones.*

La β-pipéridinobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=C(NC^5H^{10})-C^6H^5 s'hydrolyse sous l'influence des acides en donnant une β-dicétone, le dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5. L'hydrolyse peut être effectuée à froid, à l'aide de l'acide oxalique (10) en solution éthérée contenant 10 0/0 d'alcool à 96°. La réaction s'effectue à molécules égales. La pipéridine s'élimine à l'état d'oxalate acide de pipéridine qui cristallise; l'eau nécessaire à l'hydrolyse est apportée par l'acide oxalique hydraté dont la molécule contient 2 molécules d'eau de cristallisation.

La même réaction, appliquée à l'isomère de Watson, nous a conduit à une substance jaune pâle, très autoxydable, très soluble dans tous les solvants organiques, donnant avec $FeCl^3$ une coloration brune intense; après purification par lavage à froid dans l'alcool méthylique, son point de fusion instantanée est de 90°; ce corps est une dicétone α, le phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5 (1).

Ces réactions d'hydrolyse fixent la position des résidus pipéridinés dans les pipéridinobenzalacétophénones décrits par E. André et par Watson; elles montrent que ces deux corps ne sont pas des isomères stéréochimiques, comme nous l'avions supposé d'après les données des auteurs, mais des isomères de position.

4° *L'α-bromopipéridinobenzylacétophénone* (Corps A)

C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5

A. — *Préparation.*

L'α-bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5 fixe à froid 1 molécule de pipéridine en donnant naissance à un composé saturé, l'α-bromopipéridinobenzylacétophénone (corps A) C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5.

a) *Influence du milieu.* — La réaction énergique de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone nécessite l'emploi d'un dissolvant. L'alcool, que nous avons essayé en premier lieu, altère profondément le corps A et sa présence abaisse notablement le rendement. L'éther absolu nous a donné de très bons résultats.

b) *Influence de la température.* — Le corps A ne peut être isolé si l'on effectue la réaction à chaud; même aux environs de 0° il y a altération assez profonde; les conditions les meilleures de sa préparation nous ont semblé être vers — 10° à — 15°.

c) *Influence de la concentration des réactifs.* — Tout excès de pipéridine donne naissance à une réaction secondaire qui est l'enlèvement de HBr au corps A formé; HBr s'élimine sous forme de bromhydrate de pipéridine insoluble dans l'éther; la formation

(10) E. André, *Ann. Ch. Phys.* [8], 1913, t. **29**, p. 581.

de cette impureté, dont l'élimination nécessiterait des opérations supplémentaires (lavage à l'eau), est évitée en effectuant la réaction à molécules égales. En outre, on doit opérer en solution concentrée, la dilution des réactifs au delà d'une certaine limite abaissant rapidement le rendement en corps A.

d) *Technique.* — Dans un ballon à large col on introduit 20 gr. de bromobenzalacétophénone (1 molécule) que l'on dissout dans 35 cc. d'éther anhydre; on refroidit le tout dans un mélange réfrigérant vers — 15°; puis on ajoute d'un seul coup 6 gr. de pipéridine (1 molécule) dilués dans 15 cc. d'éther anhydre; il y a prise en masse presque aussitôt; on laisse la réaction se poursuivre pendant 2 à 3 heures en flacon bouché en ayant soin que la masse entière plonge complètement dans le mélange réfrigérant. Au bout de ce temps on essore le produit formé. Sa purification complète est difficile; en effet le corps A est, ou très peu soluble dans la plupart des solvants dont on dispose, ou bien profondément altéré par les solvants tels l'alcool et le benzène qui le dissolvent facilement. Le procédé pratique que nous avons employé pour le purifier consiste à effectuer une série de lavages avec de l'éther bouillant en évitant tout contact prolongé directement avec l'air. Pourtant nous avons pu préparer un échantillon très pur en dissolvant le corps A dans une grande masse d'éther. C'est un corps blanc, cristallisé, dont le point de fusion instantanée est de 164°. Le rendement obtenu est voisin de 90 0/0.

Analyses : *Dosage d'azote* $C^{20}H^{22}ONBr$ = 372,1. — I. Subst., 0gr,4973; volume d'azote 17 cc. à 22°; pression atmosphérique 766mm,3 à 18°,5. — Trouvé : N^2, 3.88 0/0. — Calculé : 3.76 0/0.

II. — Subst., 0gr,4843; volume d'azote 15cc,5 à 15°; pression atmosphérique 767mm,6 à 15°. — Trouvé : N^2, 3.77 0/0. — Calculé : 3.76 0/0.

Dosage de brome (après attaque à la potasse alcoolique). — I. — Subst., 0gr,4748; AgBr 12cc,9 N/10. — Br trouvé : 21.73 0/0. — Calculé : 21.48 0/0.

II. — Subst., 0gr,3306; AgBr 8cc,99 N/10. — Br trouvé : 21.76 0/0. — Calculé : 21,48 0/0.

B. — *Propriétés.*

a) *Action de l'air.* — Le corps A est altérable à l'air, surtout en présence de solvants. Même très pur il s'autoxyde assez rapidement en dégageant une odeur d'aldéhyde benzoïque ; quand on le conserve en flacon bouché on voit apparaître assez vite au sommet du flacon des paillettes cristallines d'acide benzoïque. Il ne se conserve pas même dans le vide et ne doit être préparé que dans le but d'une utilisation presque immédiate (nous verrons plus loin que, par contre, ses sels sont très stables et que l'on peut, par conséquent, le conserver sous forme de sels).

b) *Action de la chaleur.* — Conformément à ce que l'on pouvait attendre d'une molécule aussi complexe que celle du corps A, ce composé résiste mal à l'action de la chaleur; chauffé lentement il commence à se décomposer vers 120° en donnant naissance à un produit volatil qui pique fortement les yeux : cette décomposition nécessite la prise du point de fusion instantanée.

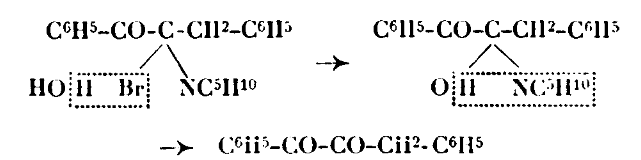
c) *Action de la pipéridine.* — La pipéridine, en solution alcoolique, attaque très rapidement le corps A soit à froid, soit à chaud, pour donner naissance à un mélange d'α-pipéridinobenzalacétophénone (II) et de dipipéridinobenzylacétophénone (corps B); cette réaction met bien en évidence le fait que le corps A se trouve être la substance mère des deux composés précédents qui se forment dans la réaction de Watson.

d) *Action ménagée de HBr.* — Chauffé légèrement avec un excès d'HBr étendu, le corps A fixe une molécule d'hydracide et passe à l'état de bromhydrate : 21 gr. de corps A sont traités par 110 cc. d'une solution de HBr à 5 0/0 dans l'alcool à 96° ; on chauffe aussitôt pendant 5 minutes au B.-M. bouillant jusqu'à dissolution complète ; à peine la dissolution effectuée, le bromhydrate peu soluble se met à cristalliser; on refroidit et on essore le composé formé; puis on le lave à l'alcool à froid. On obtient ainsi 22 gr. de bromhydrate pur (rendement 86 0/0).

Analyse : *Dosage de Br* après attaque à la potasse alcoolique $C^{20}H^{22}ONBr^{2} = 453$. — Subst., 0gr,1708; NO^3Ag 20 N/10. — Virage 12,5 N/10. — D'où AgBr 7,5 N/10. — Trouvé : Br, 35.18 0/0. — Calculé : 35.27 0/0.

C'est un corps blanc, bien cristallisé, très stable à l'air, mais décomposable par la chaleur, son point de fusion instantané est de 182°; sous l'influence du bicarbonate de soude à froid il redonne le corps A; traité par un excès de pipéridine il donne naissance à un mélange d'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$ et de corps B.

e) *Action prolongée des acides.* — L'action prolongée des acides à chaud conduit au phénylbenzylglyoxal :



$$\rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Le corps A est chauffé 1 heure à reflux avec un excès de SO^4H^2 à 10 0/0. La dissolution s'opère peu à peu; il semble se former une certaine quantité d'aldéhyde benzoïque facilement reconnaissable à son odeur; en outre une huile jaune se dépose au fond du tube. On reprend à l'éther; la dicétone α est séparée des autres corps par traitement à la potasse étendue et reprécipitée de sa solution alcaline par un acide.

Le phénylbenzylglyoxal a été caractérisé par l'épreuve d'amorçage et par la réaction brun rougeâtre intense qu'il donne avec $FeCl^3$.

f) *Action de l'éthylate de sodium. Méthode pratique de préparation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone* $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$. — Traité par de l'éthylate de sodium, le corps A perd une molécule

d'acide bromhydrique et l'on obtient l'α-pipéridinobenzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-\,HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$$

Cette réaction confirme la constitution du corps A ; elle permet de réaliser en outre une méthode pratique de préparation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone à partir de l'α-bromobenzalacétophénone.

Voici comment on opère : on commence par préparer le corps A nécessaire à la réaction : 60 gr. d'α-bromobenzalacétophénone sont dissous dans 100 cc. d'éther anhydre ; on refroidit à — 15° et on verse d'un seul coup 18 gr. de pipéridine dilués dans 20 cc. d'éther anhydre. On abandonne 2 à 3 heures au mélange réfrigérant. Pendant ce temps on dissout 7^{g},5 de Na (1^{mol},5) dans 200 cc. d'alcool absolu. Le corps A est ensuite essoré rapidement, lavé une fois à l'éther et versé dans la solution d'éthylate de Na que l'on porte à l'ébullition à reflux pendant 1/2 heure environ (ce temps peut être notablement réduit quand on effectue la réaction sur de petites quantités de produits). Le corps A se dissout très rapidement, la formation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone se manifeste par l'apparition d'une coloration rouge intense de la solution et d'un dépôt de NaBr qui reste insoluble dans le fond du ballon. Après refroidissement de la solution, on amorce la cristallisation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone et l'on verse le tout lentement dans un litre d'eau, en brassant constamment la masse. Le NaBr se dissout et l'α-pipéridinobenzalacétophénone précipite en minces cristaux que l'on essore et qu'on purifie par cristallisations dans l'alcool. Le rendement, calculé à partir de l'α-bromobenzalacétophénone, dépasse 80 0/0 de la théorie.

En dehors de l'amélioration du rendement, cette méthode apporte à la préparation de l'α-pipéridinobenzalacétophénone une grande simplification : elle permet en effet d'éviter la longue série d'opérations que nécessite la séparation des deux corps pipéridinés dans l'action directe de la pipéridine sur l'α-bromobenzalacétophénone.

L'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$, fus. inst. = 101-102° (Watson : 99-100°), s'altère assez rapidement à l'air ; nous avons constaté pour un échantillon conservé en flacon bouché un abaissement du point de fusion de 7 à 8° au bout de 2 mois. Ce produit doit donc être conservé en tube scellé.

Analyses : *Dosage d'azote* $C^{20}H^{21}ON$ = 291,17, — I. — Subst., 0^{gr},4534 ; volume d'azote 19^{cc},4 à 20°, pression 761^{mm},9 à 17°,5. — *Azote* : trouvé, 4.88 0/0. — Calculé : 4.81 0/0.

II. — Subst., 0^{gr},4652 ; volume d'azote 20 cc. à 21° ; pression 766^{mm},4 à 18°,5. — *Azote* : trouvé, 4.89 0/0. — Calculé : 4.81 0/0.

Dans les eaux-mères de purification nous avons, à plusieurs reprises, observé le dépôt lent (plusieurs semaines) d'une petite quantité d'un corps cristallisé, très peu coloré en jaune, dont le

point de fusion, après purification dans l'alcool, est de 212°. Nous n'avons pas étudié ce composé.

5° *L'α-acétyl-α-pipéridinobenzylacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})(CO^2CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Sous l'action de l'acétate de potassium à froid, le corps A donne naissance à deux composés : le premier, qui se forme par perte de HBr sous l'influence alcaline de l'acétate de potassium, n'est autre que l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$; l'autre est un dérivé saturé; il résulte de la substitution de l'atome de brome par un résidu acétylé et répond probablement à la constitution $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})(CO^2\text{-}CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$; il se forme suivant la réaction ci-dessous :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + CH^3CO^2K \longrightarrow$$
$$KBr + C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})(CO^2CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

On met en réaction 10 gr. de corps A (1 molécule) et 4 gr. d'acétate de potassium (1^{mol},5). On ajoute 50 cc. d'alcool absolu et on abandonne à la température ordinaire en flacon bouché en ayant soin d'agiter fréquemment le mélange. Il se forme rapidement une épaisse masse jaune parsemée de points rouges (ceux-ci sont des petits cristaux d'α-pipéridinobenzalacétophénone). La solution alcoolique qui surnage est colorée en rouge. Au bout de 24 heures on essore la masse cristalline; la majeure partie du dérivé saturé acétylé, peu soluble à froid dans l'alcool reste ainsi sur le filtre mélangé à la totalité du KBr dont on se débarrasse par lavage à l'eau et à une certaine quantité d'α-pipéridinobenzalacétophénone dont on élimine la plus grande quantité par un lavage à froid à l'éther. Le dérivé acétylé qui est lui-même peu soluble dans l'éther dans ces conditions est ensuite purifié par cristallisation dans l'alcool.

Ce composé acétylé se présente sous forme d'un corps blanc, très bien cristallisé, stable à l'air, il fond au bloc Maquenne à 165°.

Analyses : Dosage d'azote $C^{22}H^{25}O^3N = 351,2$. — I. — Subst., $0^{gr},3882$; volume d'azote $13^{cc},2$ à 18°; pression 759,6 à 18°,2. — *Azote* : trouvé 4,10 0/0. — Calculé : 3,99 0/0.

II. — Subst., 0,3800; volume d'azote $13^{cc},8$ à 17°; pression 753,7 à 18°,5. — *Azote* : trouvé 4,14 0/0. — Calculé : 3,99 0/0.

Grâce au résidu aminé fixé dans sa molécule, ce corps est soluble dans l'acide sulfurique étendu; le CO^3Na^2 le précipite inaltéré de sa solution acide.

Comme le corps A, l'α-acétylpipéridinobenzylacétophénone est très sensible à l'action des alcalis; mais tandis que, sous l'influence de l'éthylate de sodium, le corps A perd une molécule de HBr et conduit à l'α-pipéridinobenzalacétophénone, le dérivé acétylé se trouve saponifié, la pipéridine est éliminée et l'on obtient le phé-

nylbenzylglyoxal $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$:

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(O\text{-}CO\text{-}CH^3)(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + H\text{-}OH \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(OH)(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

$$\rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Pour effectuer cette réaction il suffit de chauffer à l'ébullition durant 1 minute environ 1 molécule de dérivé acétylé avec 1^{mol},5 d'éthylate de sodium en solution alcoolique. La solution primitivement incolore prend une teinte rouge intense (11); on neutralise par SO^4H^2 au 1/10; il précipite une huile jaune qui, après extraction à l'éther et évaporation du solvant, s'amorce par un cristal de phénylbenzylglyoxal. On essore et on lave à l'alcool méthylique. Le phénylbenzylglyoxal est caractérisé par son point de fusion et par l'épreuve du mélange.

6° *La dipipéridinobenzylacétophénone* (Corps B)

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

$$\text{ou} \quad C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(NC^5H^{10})\text{-}CH(NC^5H^{10})\text{-}C^6H^5$$

Nous rappellerons que le corps B est obtenu en même temps que l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5$ par action de la pipéridine soit sur l'α-bromobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr=CH\text{-}C^6H^5$, soit sur l'α-bromopipéridinobenzylacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \quad \text{(voir ci-dessus)}$$

La dipipéridinobenzylacétophénone est un corps légèrement coloré en jaune, cristallisé en aiguilles, assez peu soluble dans les solvants usuels tels que l'alcool; il se dissout à froid dans les acides étendus et les alcalis le précipitent inaltéré de ses solutions acides; il est sensible à l'action de la chaleur et s'altère très profondément par chauffage vers 150° ce qui nécessite la prise du point de fusion instantanée qui est de 174° (Watson indique le point de fusion 156-157°). A la température ordinaire le corps B est très stable; contrairement à l'α-pipéridinobenzalacétophénone et à l'α-bromopipéridinobenzylacétophénone (Corps A), le corps B ne s'altère pas à l'air.

Analyse : *Dosage d'azote* $C^{25}H^{32}ON^2$ = 376,27. — I. — Subst., 0^{gr},2466; volume d'azote 16 cc. à 17°; pression 768,6 à 18° ; azote trouvé : 7,56 0/0. — Calculé : 7,45 0/0.

II. — Subst., 0,2950; volume d'azote, 19 cc. à 18°; pression 771,3 à 18°; azote trouvé : 7,50 0/0. — Calculé : 7,45 0/0.

(11) Cette coloration est due à la formation du sel de sodium du phénylbenzylglyoxal; voir à ce propos Ch. Dufraisse et Henri Moureu, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1946.

Hydrolyse du corps B. Watson (12) avait observé que le corps B, chauffé avec un acide étendu, donne naissance à de l'aldéhyde benzoïque et à de la pipéridine. Nous avons complété l'étude de cette réaction. Par ébullition avec de l'acide sulfurique à 15 0/0, le corps B s'hydrolyse complètement : il se fait une très petite quantité de phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5, mais la réaction dominante est une scission de la molécule qui conduit, en effet, à de l'aldéhyde benzoïque et de la pipéridine; mais nous avons reconnu qu'il se formait en outre au cours de cette scission une aminocétone l'ω-pipéridinoacétophénone C^6H^5-CO-CH^2-NC^5H^{10}.

Dans un ballon à distiller on chauffe à l'ébullition la solution du corps B dans 10 fois son poids de SO^4H^2 à 15 0/0; peu à peu la solution se trouble et une huile blanche est entraînée par la vapeur d'eau ; c'est de l'aldéhyde benzoïque. Après 3/4 d'heure de chauffage environ on refroidit la solution sulfurique; lavée à l'éther, elle abandonne une très petite quantité d'huile jaune que nous avons identifiée avec du phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5. La solution sulfurique est ensuite neutralisée par de la potasse étendue : il précipite une huile jaune que l'on extrait à l'éther et que l'on distille dans le vide.

Après une nouvelle distillation l'ω-pipéridinoacétophénone C^6H^5-CO-CH^2-NC^5H^{10} ainsi obtenue nous a donné les constantes suivantes :

$$E = 161\text{-}163° \text{ sous } 12 \text{ mm.}; \qquad n^{D}_{18,7} = 1,5433$$

$$d^{4}_{17} = 1,0453; \qquad d^{4}_{20,7} = 1,0130 \quad \text{d'où} \quad d^{4}_{18,7} = 1,0443$$

$$R_M \text{ observée} = 61,34 \qquad R_M \text{ calculée} = 60,03$$

Analyses : *Dosage d'azote* $C^{13}H^{17}ON$ = 203,14. — I. — Subst., 0gr,4266; volume d'azote 25cc,75 à 18°; pression 763,8 à 18°,8. — Azote trouvé : 6,95 0/0. — Calculé : 6.89 0/0.

II. — Subst., 0gr,5335; volume d'azote 31cc,5 à 16°,8; pression 768 à 18°. — Azote trouvé : 6,88 0/0. — Calculé : 6,89 0/0.

C'est une huile jaune, assez visqueuse, dont l'odeur rappelle celle de la pipéridine, soluble dans les acides étendus et reprécipitée par les alcalis; elle semble assez rapidement altérable à l'air et doit pour cette raison être conservée en tube scellé.

Afin de confirmer la constitution de ce composé, nous l'avons préparé par action directe de la pipéridine sur la chloracétophénone C^6H^5-CO-CH^2Cl (13) :

$$C^6H^5\text{-CO-}CH^2\boxed{Cl \quad H}NC^5H^{10} \rightarrow C^6H^5\text{-CO-}CH^2\text{-}NC^5H^{10}$$

5 gr. de chloracétophénone (1 molécule) sont dissous dans 30 cc.

(12) E. R. Watson, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1323.

(13) L'ω-pipéridinoacétophénone a été préparée pour la première fois à partir de la bromacétophénone C^6H^5-CO-CH^2Br; voir à ce sujet E. Schmidt et Van Ark, *Arch. d. Pharm.*, 1900, t. **238**. p. 330. — P. Rabe et W. Schneider, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 874.

d'éther anhydre; on ajoute d'un seul coup 5gr,5 de pipéridine dissous dans 20 cc. d'éther anhydre; il se produit rapidement une abondante précipitation de chlorhydrate de pipéridine; la réaction s'échauffe légèrement; on la laisse se poursuivre pendant 3 h. à la température du laboratoire. Puis on lave à l'eau, et l'on extrait l'aminocétone de sa solution éthérée par épuisement avec de l'acide sulfurique à 10 0/0; la solution acide est lavée à l'éther, afin d'éliminer toute trace de chloracétophénone; l'aminocétone est précipitée par un alcali, extraite à l'éther et distillée dans le vide après évaporation du dissolvant.

Les constantes que nous avons trouvées pour ce composé sont les suivantes :

$$E = 163\text{-}164° \text{ sous } 13 \text{ mm.}; \quad n^{D}_{22,4} = 1,5408; \quad d^{4}_{21,2} = 1,0430$$

L'aminocétone obtenue dans l'hydrolyse du corps B est donc bien l'ω-pipéridinoacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}NC^5H^{10}$.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Recherches de Chimie organique.)

N° 51. — Recherches sur l'éther benzoylpyruvique; par H. GAULT et A. FUNKE.

(10.2.1927.)

Introduction.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier la condensation de l'éther benzoylpyruvique avec les aldéhydes de la série acyclique dans le but de préparer les éthers alcooylidène-dibenzoylpyruviques, répondant à la formule générale :

```
C6H5-CO-CH-CO-COOC2H5
          |
       ........
       :     H:
R-CH:O      :        ->     C6H5-CO-CH-CO-COOC2H5
       :     H:                        |
       ........                     R-CH
          |                            |
C6H5-CO-CH-CO-COOC2H5       C6H5-CO-CH-CO-COOC2H5
```

où R représente le radical de l'aldéhyde acyclique.

Au cours de nos recherches nous avons constaté une différence très nette entre la réactivité de la formaldéhyde, et celle des autres aldéhydes que nous avons étudiées.

En effet, la condensation trimoléculaire ne s'effectue qu'avec l'aldéhyde formique, tandis que les autres aldéhydes s'unissent à l'éther benzoylpyruvique en formant des dérivés de la série para-

conique, de formule générale :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-CO-CH—CO} \\ \qquad\quad\;\; | \qquad | \\ \qquad\; \text{R-CH} \quad \text{CO} \\ \qquad\qquad \diagdown\; \diagup \\ \qquad\qquad\;\; \text{O} \end{array}$$

D'autre part le produit de condensation normal obtenu avec l'aldéhyde formique, c'est-à-dire l'éther méthylènedibenzoylpyruvique :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-CO-CH-CO-COOC}^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-CO-CH-CO-COOC}^2H^5 \end{array}$$

donne lieu, lorsqu'on le soumet à l'action d'agents de déshydratation et particulièrement à l'action de l'acide sulfurique concentré, à une réaction de cyclisation caractéristique. Cette cyclisation résulte de l'élimination de deux molécules d'eau dans la molécule de l'éther méthylènedibenzoylpyruvique et donne naissance à des dérivés de la série indonique :

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_4 \begin{cases} \text{C—CO} \\ \text{C} \end{cases} \!\!\!\!\! & \text{C} & \text{—CH}^2\text{—} & \text{C} & \!\!\!\!\! \begin{cases} \text{CO—C} \\ \text{C} \end{cases} C_6H_4 \\ & \diagdown\!\!\diagup\!\!\!/ & & \diagdown\!\!\!\diagdown\!\!\diagup & \\ & \text{C} & & \text{C} & \\ & | & & | & \\ & \text{COOC}^2H^5 & & \text{COOC}^2H^5 & \end{array}$$

L'élimination d'eau s'effectue entre les OH énoliques des fonctions cétoniques d'une part, et les atomes d'hydrogène des noyaux aromatiques d'autre part.

Ce travail comprend trois chapitres :

I. L'éther methylène-dibenzoylpyruvique.

II. L'acide et l'éther méthylène-bisindonecarbonique.

III. Les produits de condensation de l'éther benzoylpyruvique avec l'acétaldéhyde et l'oenanthol.

I. — Ether méthylène-dibenzoylpyruvique.

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-CO-CH-CO-COOC}^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C^6H^5\text{-CO-CH-CO-COOC}^2H^5 \end{array}$$

Éther benzoylpyruvique.

Préparation. — L'éther benzoylpyruvique qui sert de point de départ à la préparation de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique,

s'obtient par condensation de l'acétophénone et de l'éther oxalique en présence d'éthylate de sodium (1). On fait réagir sur l'éthylate de sodium en suspension dans l'éther absolu successivement l'éther oxalique et l'acétophénone en évitant un échauffement trop brusque. Le dérivé sodé qui se précipite immédiatement, est décomposé par l'acide sulfurique étendu. L'éther benzoylpyruvique obtenu par épuisement de la solution sulfurique à l'éther ordinaire est purifié par recristallisation dans l'alcool. Son point de fusion est 46°.

Ether méthylène-dibenzoylpyruvique.

Préparation. — La condensation de l'éther benzoylpyruvique avec la formaldéhyde s'effectue avec une extrême facilité. Nous verrons plus loin que c'est surtout la nature chimique des aldéhydes qui exerce une grande influence sur le mécanisme de la condensation.

a) Condensation alcoolique. — On dissout 50 gr. (2 mol.) d'éther benzoylpyruvique dans un minimum d'alcool. On ajoute 9 gr. de solution 40 0/0 de formaldéhyde (1 mol.) et 20 gouttes de diéthylamine. Il se produit un léger échauffement. On abandonne à la température du laboratoire pendant 3 à 4 heures. Le mélange s'épaissit de plus en plus pour se prendre finalement en masse cristalline blanche. On essore, lave à l'acide sulfurique étendu pour éliminer la diéthylamine et recristallise dans l'alcool. Le produit est ensuite séché dans le vide sulfurique. Le rendement varie entre 80 à 90 0/0 si l'on est parti d'éther benzoylpyruvique pur.

b) Condensation directe. — La même condensation peut être effectuée sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un dissolvant.

L'éther benzoylpyruvique est fondu au bain-marie et on ajoute directement au produit liquéfié le formol et la diéthylamine. Dans ces conditions, la réaction s'effectue beaucoup plus lentement et il faut attendre un à deux jours jusqu'à ce que le mélange émulsionné se soit pris en masse solide.

En essayant de faire recristalliser cette substance dans l'alcool, on assiste à un phénomène de prise qui peut être comparé à celle du plâtre. A première vue, l'alcool semble entrer en réaction; il se produit une augmentation notable de volume et l'alcool, quand il n'est pas ajouté en trop grande proportion, est complètement absorbé par la masse. Ce phénomène ne semble être dû qu'à des effets physiques d'enchevêtrement cristallin.

Constitution. — Le produit de condensation obtenu par l'une ou l'autre des deux méthodes est constitué par un monohydrate de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique. Il fond vers 95° en se déshydratant sans qu'il soit possible, dans ces conditions, de déterminer exactement son point de fusion.

D'une façon générale, il est assez peu soluble à froid dans les dissolvants organiques ordinaires, par contre facilement soluble à

(1) Knoevenagel, *Ann. Chem.*, 1894, t. 281, p. 25; E. E. Blaise et H. Gault, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 137.

chaud. La solution alcoolique est faiblement colorée par le perchlorure de fer.

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,291-0,1926 ; CO^2, 0gr,6830-0,4531 ; H^2O, 0gr,1485-0,1007; C 0/0. 64,01-64-1 ; H 0/0, 5,72-5.85. — Calculé pour $C^{25}H^{26}O^9$ (M : 470) : C 0/0, 63,84 ; H 0/0, 5,58.
Poids moléculaire. — Acide acétique, 20gr,093 ; subst., 1gr,212 ; Δ, 0°,51° ; M, 461.

Essais de déshydratation. — Nous avons cherché à préparer le produit anhydre en chauffant l'éther hydraté à l'étuve à 100°. On peut suivre gravimétriquement le départ de l'eau, mais il ne nous a pas été possible d'isoler un composé défini, l'élimination totale de la molécule d'eau étant toujours accompagnée d'une décomposition profonde de l'hydrate, avec mise en liberté de CO et CO^2.

La solution alcoolique du produit vitreux que l'on obtient au cours de la déshydratation, donne une coloration rouge intense avec le perchlorure de fer; on est donc conduit à admettre pour l'hydrate la formule suivante (2) :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad OH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\; / \qquad \backslash \\
\qquad\quad CH^2 \qquad\quad O \\
\qquad\qquad\; \backslash \qquad / \\
C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad OH
\end{array}
$$

Diphénylhydrazone. — Une molécule d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique réagit avec deux molécules de phénylhydrazine pour former une diphénylhydrazone à laquelle nous attribuons la formule suivante :

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \| \\
C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad CH^2 \\
\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\qquad\quad N\text{-}NH\text{-}C^6H^5
\end{array}
$$

A une solution alcoolique de 5 gr. d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique (1 mol.) on ajoute 1gr,5 de phénylhydrazine (2 mol.). On remarque un léger dégagement de chaleur. Le mélange est abandonné pendant 24 heures à la température ordinaire. Il se dépose une huile qui, séparée de la solution alcoolique par décantation, est triturée avec une petite quantité d'acide acétique (1 : 1). L'huile

(2) Cf. E. E. Blaise et H. Gault. *Bull.*, 1906 (4), t. 35, p. 1261.

se solidifie peu à peu et peut être recristallisée dans l'alcool. Le produit fond vers 100°.

Dosage de N. — Subst., 0gr,2043; H, 735mm,2; (T, 18°); N, 16 cc.; N, 0/0, 8,60. — Calculé pour $C^{37}H^{36}O^{6}N^{4}$ N 0/0, 8,88.

Action de la semicarbazide. — Nous avons également essayé de faire réagir la semicarbazide, mais, même après un contact très prolongé du réactif, nous ne sommes pas arrivés à la faire entrer en combinaison. Nous avons toujours récupéré les matières premières inaltérées.

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine. — Pour cet essai, nous avons opéré dans les mêmes conditions que Knœvenagel a adoptées pour transformer la désoxybenzoïne-benzylidène-acétophénone en l'oxime correspondante.

On mélange la solution alcoolique de une molécule d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 à 3 mol.). Le mélange est porté à ébullition pendant 6 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant. Il se sépare une huile très visqueuse, insoluble dans l'alcool, et incristallisable.

Hydrolyse. — Nous n'avons pu parvenir à préparer l'acide par saponification directe de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique, en raison de la grande facilité avec laquelle cet éther se décompose sous l'action des agents de saponification acides ou alcalins.

Il se produit le plus souvent une scission totale de la molécule en diphénylpentanedione et acide oxalique d'après le mécanisme suivant :

H	OH H	OH
C^6H^5-CO-CH-	CO-COO	C^2H^5
CH^2		
C^6H^5-CO-CH-	CO-COO	C^2H^5
H	OH H	OH

Ce dédoublement confirme définitivement la constitution de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique.

Essai 1 : HCl 50 0/0 : 50 gr. d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique sont mis en suspension dans 250 gr. d'acide chlorhydrique 50 0/0. On porte à ébullition pendant environ 5 h. sans qu'il se manifeste aucun dégagement gazeux.

La substance se transforme en huile brune que l'on sépare par filtration. Par refroidissement cette huile se prend en masse pâteuse que l'on broie dans un mortier avec un peu d'alcool. Par essorage, on isole une substance solide qui cristallise dans l'alcool sous forme de paillettes blanches et que nous avons pu identifier avec la diphénylpentanedione par la détermination du point de fusion (62°) du melange de cette substance avec la diphénylpentanedione pure.

L'acide oxalique résiduel est caractérisé dans le filtrat par la formation d'oxalate de calcium.

Essai 2 : HCl concentré : L'acide chlorhydrique concentré mélangé à froid à l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique le laisse pour la plus grande partie inaltéré, même après un contact prolongé avec agitation. C'est seulement une très petite quantité du produit qui subit l'hydrolyse.

Essai 3 : H^2SO^4 20 0/0 : Dans des conditions expérimentales analogues aux précédentes on obtient des résultats identiques à ceux que nous avons enregistrés pour l'essai 1.

Essai 4 : Action des alcalis. — Sous l'action des agents de saponification alcalins, l'éther est également hydrolysé avec la seule différence que ce dédoublement se produit déjà sous l'influence de lessives très diluées à froid.

II. — Acide et éther méthylène-bisindonecarboniques.

Généralités. — On connait plusieurs méthodes de préparation des cétones de la série indènique. La plus connue consiste à déshydrater les acides de la série cinnamique par l'acide sulfurique concentré. En partant de l'acide dibromocinnamique, on obtient par action de l'acide sulfurique concentré le dérivé dibromé de l'indone (3) :

$$C_6H_4\!\left\{\begin{array}{l}C\text{———}CBr \\ \quad\quad\quad\ \ \| \\ C\,H\quad\ CBr \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ \ \ OH\quad CO\end{array}\right. \longrightarrow C_6H_4\!\left\{\begin{array}{l}C\text{——}CBr \\ \quad\ \ \ \| \\ C\quad CBr \\ \ \searrow\!\swarrow \\ \ \ CO\end{array}\right.$$

Cette réaction donne des résultats très variables suivant la présence et la nature des groupes substituants dans le noyau ou dans la chaîne latérale. Elle ne s'applique pas à l'acide cinnamique non substitué, de sorte que le terme initial de la série, l'indone, est resté inconnu jusqu'à présent.

V. Meyer obtient par condensation du phénylacétate de méthyle avec le chlorure de benzophénone à côté de l'acide triphénylacrylique, la diphénylindone, qui se présente sous forme de cristaux fortement colorés en rouge orangé (4) :

$$\begin{array}{l}C^6H^4\ H\quad CH^3O\ CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad\ | \\ C\ Cl^2\ +\ H^2\ C\text{-}C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CO \\ C^6H^4\!\diagup\!\diagdown C\cdot C^6H^5 \\ \diagdown\!\!= \\ C \\ | \\ C^6H^5\end{array}$$

(3) Roser, *Ann. Chem.*, 1888, t. **247**, p. 140.
(4) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2776.

Cette même cétone peut être préparée par une méthode différente. En chauffant le dibromure de la benzylidène-désoxybenzoïne, on réalise une cyclisation de la chaîne latérale sur le noyau aromatique par départ d'acide bromhydrique (5) :

C——CO | C H | C——C^6H^5 | Br | Br C H | C^6H^5

C—CO | C C-C^6H^5 | C | C^6H^5

D'autre part, Rose et Bougault signalent des réactions de déshydratation qui reposent sur le même mécanisme que celles que nous avons effectuées avec l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique.

En faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le benzoylacétate d'éthyle, Rose parvient à effectuer une cyclisation entre l'OH céto-énolique et le noyau aromatique (6) :

C——CH^2 | C H | C-$COOC^2H^5$ | OH | C | CH^3 → C—CH^2 | C C-COOH | C | CH^3

D'une façon identique, Bougault réalise une cyclisation de même nature par départ d'une molécule d'eau dans la molécule de l'éther benzoyloxalacétique (7) :

C——CH^2 | C H | C-$COOC^2H^5$ | OH | C | $COOC^2H^5$ → C—CH^2 | C C-$COOC^2H^5$ | C | $COOC^2H^5$

toujours en utilisant comme agent de déshydratation l'acide sulfurique concentré.

Il est intéressant de noter que les essais de déshydratation auxquels nous avons soumis l'éther benzoylpyruvique sont restés

(5) ORÉKHOFF, *Bull.*, 1919, t. **25**, p. 597.
(6) ROSE A., *Ann. Chem.*, 1888, t. **247**, p. 157.
(7) *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 746.

négatifs. D'après les réactions citées plus haut, on eût pu prévoir la formation de l'éther ou de l'acide indonecarbonique :

```
 /\C————————CO           /\C—CO
|  |        |           |  |   |
 \/C H      CH    →      \/C   CH
     OH     ||              \\ /
            C                C
                             |
        CO²C²H⁵           CO²C²H⁵
```

Nous avons constaté que l'acide sulfurique, même après un contact de deux mois, n'a eu d'autres effets que de saponifier l'éther benzoylpyruvique.

Acide méthylène-bisindonecarbonique.

```
 /\C—CO                CO—C/\
|  |  |                 |  |  |
 \/C  C————CH²————C  |  |
     \ //               \\ /\/
      C                  C
      |                  |
     COOH               COOH
```

Préparation. — On fait réagir sur l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique sec, 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré tout en refroidissant par la glace. L'éther, au bout de très peu de temps, finit par se dissoudre, en colorant l'acide sulfurique en rouge très foncé. On abandonne la dissolution pendant au moins 4 jours, car si la durée de contact de l'acide sulfurique a été trop courte, on risque d'obtenir des masses pâteuses qui rendent les opérations d'essorage et de dissolution plus difficiles.

On fait ensuite tomber lentement la dissolution dans de la glace tout en agitant énergiquement. Dans ces conditions, il se forme un précipité solide verdâtre qui est séparé de la solution sulfurique par essorage. Le filtrat acide est fortement fluorescent. Cette fluorescence verdâtre disparaît par neutralisation.

Le corps solide isolé est d'une couleur verdâtre qui vire au bout de 2 heures au brun rouge. Il est probable qu'il se produit une transformation intramoléculaire, mais il nous a été impossible de fixer son mécanisme en raison de la vitesse de la réaction. Après un lavage soigneux pour éliminer toute trace d'acide sulfurique, on peut constater le caractère acide du produit par l'effervescence qu'il donne avec le bicarbonate de potassium.

Le produit de réaction de l'acide sulfurique n'est pas constitué par un composé défini, mais par un mélange dont une partie est acide et l'autre neutre. Nous avons procédé à une première séparation en épuisant par des solutions alcalines. Pour éviter toute modification des constituants du mélange, nous avons eu tout

d'abord recours à une solution faiblement concentrée de bicarbonate de potassium.

Si l'on prend soin de pulvériser finement la substance et de maintenir une agitation continue, on arrive à dissoudre environ 80 0/0 du produit initial.

Le résidu insoluble est lui-même un mélange et exige une deuxième séparation. On chauffe pendant 5 minutes au bain-marie avec une très petite quantité d'alcool, puis on essore.

Le produit insoluble est dissous dans l'éther ordinaire, d'où on peut isoler par une évaporation lente de très beaux cristaux jaunes qui sont recristallisés dans l'alcool. Le filtrat alcoolique donne par évaporation une huile rouge foncée qu'il est impossible de faire recristalliser.

Les cristaux *jaunes*, recristallisés et séchés sur l'acide sulfurique, fondent nettement à 101°. L'analyse élémentaire de ce composé indique qu'il résulte de l'élimination de 2 molécules d'eau dans la molécule de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique.

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,2238-0,2523; CO^2, 0gr,5935-0,6692; H^2O, 0gr,1036-0,1142; C 0/0, 72,32-7236; H 0/0, 5,18-5,06. — Calculé pour $C^{25}H^{20}O^{6}$: (M 416); C 0/0, 72.11; H 0/0, 4,8.

Poids moléculaire. — Phénol : 14gr,731. — Subst., 0gr,8425; Δ, 0.10° M, 411.

Il est difficile d'imaginer que l'élimination de ces deux molécules d'eau s'effectue autrement qu'entre les OH céto-énoliques d'une part, et les noyaux aromatiques d'autre part; nous avons admis en conséquence que le composé isolé est l'éther méthylène-bisindonecarbonique :

```
        CO               CO
C6H4 <      > C—CH2—C <      > C6H4
        C                C
        |                |
     COOC2H5          COOC2H5
```

Le rendement est extrêmement faible et on n'arrive pas, quand on n'opère pas dans des conditions spéciales, à dépasser un rendement de 2 0/0 calculé sur la matière initiale. Nous exposerons plus loin (p. 489) les essais détaillés qui nous ont permis de préparer ce corps avec des rendements améliorés en même temps que nous décrirons ses propriétés physiques et chimiques.

L'éther méthylènebisindonecarbonique ne forme donc qu'une très faible partie des produits résultant de l'action de l'acide sulfurique. Ceci s'explique par le fait que l'acide sulfurique détermine en même temps une saponification partielle des deux fonctions éthers-sels.

L'acide résultant de cette saponification se trouve dans la solution bicarbonatée sous forme de sel de potassium. L'acide libre est précipité de cette solution par acidification à l'aide d'acides minéraux dilués. Pour éviter la formation d'une mousse trop abondante, on refroidit par la glace et fait tomber l'acide goutte à goutte dans

la solution agitée mécaniquement. La fin de la neutralisation peut être facilement observée par le virage du rouge au jaune clair qui se produit dans la solution surnageante.

L'acide ainsi obtenu est également coloré en rouge ; on le sépare de la solution par essorage suivi d'un lavage aboudant à l'eau. Finalement on le sèche, d'abord sur plaque poreuse, et ensuite, sur l'acide sulfurique concentré dans le vide. Le produit obtenu est amorphe ; tous nos essais de recristallisatiou dans divers dissolvants sont restés sans résultat ; il en résulte une réelle difficulté pour obtenir un produit rigoureusement pur.

Le point de fusion que nous avons observé se trouve vers 170°.

Pour préparer l'échantillon servant aux déterminations analytiques, nous avons procédé par salification. Nous avons commencé par éliminer la plus grande partie des impuretés par une première dissolution dans les alcalis suivie d'une précipitation fractionnée par l'acide chlorhydrique à 20 0/0. Nous avons ensuite neutralisé l'acide brut ainsi obteuu avec la quantité exacte de soude caustique 2,5 0/0. Cette opération est assez lente et demande une agitation continue. La solution du sel de sodium ainsi préparée est évaporée à sec dans le vide. Nous avions espéré que le sel de sodium se prêterait plus facilement à une recristallisation, particulièrement dans l'eau. Mais comme pour l'acide, tous ces essais sont restés négatifs. Nous avons donc dû compléter la purification par une extraction du sel de sodium dans un appareil Soxhlet à l'aide d'un mélange de trois parties d'éther et d'une partie d'alcool. Le sel de sodium ainsi purifié est dissous dans l'eau et retrausformé en acide par neutralisation.

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,2400 ; CO^2, 0gr,6143 ; H^2O, 0gr,0836 ; C 0/0, 69,8 ; H 0/0, 3,89. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^{6}$: C 0/0, 70,00 ; H 0/0, 3,33.

Titrage. — Comme nous l'avons déjà dit, le passage de la solution aqueuse du sel de sodium à l'acide libre est accompagné d'un virage de la solution surnageante du rouge foncé au jaune clair. Nous avons essayé de nous servir de cette propriété pour titrer l'acide. Comme, pendant la neutralisation, il se produit eu même temps une précipitation de l'acide, cette précipitation étant d'autre part progressive, il est assez difficile de déterminer exactement le point de virage. Nous avons donc dû procéder à des retitrages successifs pour resserrer les limites des résultats obtenus.

Nous avons répété un deuxième essai en présence d'un indicateur, la thymolphtaléine sans d'ailleurs que la précision du virage, dans ce cas, soit plus grande.

Nous ne pouvons donc considérer les résultats obtenus que comme des approximations qui néanmoins nous permettent de fixer la bibasicité de l'acide.

Détermination du poids moléculaire par titrage. — *a.* Subst., 0gr,5009 ; Na(OH *n*/10 consommé, 28 cc. ; M, 357,8 (sans indicateur). — *b*) Subst., 0gr,5058 ; Na(OH) *n*/10 consommé, 26 cc. ; M, 388. (Indicateur : Thymolnaphtaléine.) — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^{6}M$: 360.

Ces résultats analytiques si imparfaits soient-ils nous conduisent

déjà à admettre que le produit est effectivement l'acide méthylène-bisindone-carbonique et qu'il répond par conséquent à la formule suivante :

CO CO
—CH²—
C C
COOH COOH

Pour établir la constitution de cet acide, nous avons cherché à le décomposer et à isoler les produits résultant de cette décomposition.

1. *Action des acides.*

L'acide méthylène-bisindonecarbonique montre une grande stabilité vis-à-vis des acides minéraux faiblement concentrés dans lesquels il est insoluble, sauf dans l'acide sulfurique concentré.

Même à chaud, nous n'avons pu constater une décomposition notable du produit.

2. *Action des alcalis.*

Les solutions alcalines diluées restent sans action. En choisissant des concentrations plus élevées et en opérant à chaud, il se produit une transformation profonde dont nous n'avons pas déterminé le mécanisme.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, nous avons dissous 5 gr. de substance dans 5 fois le poids de potasse caustique à 50 0/0. Après une durée d'ébullition de 2 heures, nous avons neutralisé la potasse. Le précipité brun qui se forme par cette neutralisation se distingue nettement de la substance initiale par son aspect et son point de fusion.

L'analyse élémentaire ne permet de tirer aucune conclusion :

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,2252 ; CO^2, 0gr,5521 ; H^2O, 0gr,0900 ; C 0/0, 66,85 ; H 0/0, 4,47.

3. *Actions des oxydants.*

Si réellement il se produit par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique une cyclisation indonique et que par conséquent l'atome de carbone en ortho par rapport aux noyaux aromatiques participe à cette cyclisation nous devons obtenir comme terme ultime d'une oxydation normale, l'acide orthophtalique.

Nous trouvons dans les travaux de Perkin (8), l'exemple d'une

(8) *Ch. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 236.

oxydation analogue. Il arrive à transformer le 1,2 dicétohydrindène :

CO
CO
CH^2

en acide homophtalique. Comme oxydant, Perkin emploie l'eau oxygénée 30 0/0 additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Nous avons répété l'essai dans des conditions identiques avec l'acide méthylène-bisindonecarbonique sans arriver aux résultats désirés.

Nous n'avons pu davantage déterminer la dégradatiou voulue par l'acide nitrique.

Par contre, en utilisant comme agent d'oxydation, soit le permanganate de potassium, soit le mélange bichromate de sodium-acide acetique, nous avons pu dans les deux cas isoler et caractériser très facilement l'acide orthophtalique.

Essai 1 : 3 gr. de l'acide méthylène-bisindonecarbonique sont dissous dans une solution aqueuse de soude caustique 5 0/0. On ajoute progressivement à cette dissolution une solution de permanganate de potassium 5 0/0, tout eu agitant énergiquement.

Il se forme un précipité abondant de bioxyde de manganèse et en même temps la solution s'éclaircit, pour devenir finalement incolore. On termine la réaction en chauffant légèrement au bain-marie. Le précipité est séparé par essorage suivi d'un lavage abondant à l'eau bouillante. Le filtrat basique est ensuite légèrement acidifié et évaporé dans le vide. Le residu est repris à l'éther ordinaire ; par évaporation de la solution éthérée, il se produit une recristallisation de petites quantités d'une substance incolore.

Ce corps fond vers 200° en se sublimant. Pour identifier définitivement l'acide phtalique, nous l'avons transformé en anhydride puis en fluorescéine, décelable par la forte fluorescence de ses sels alcalins. L'acide est transformé en anhydride par l'acide sulfurique concentré; on ajoute eusuite à la solution sulfurique de petites quantités de résorcine. On chauffe quelques instants à ébullition et ajoute, après refroidissement, de l'ammoniaque concentré jusqu'à neutralisation complète. Nous avons obtenu par cette neutralisation une très forte fluorescence verte qui confirme que le produit initial était réellement l'acide phtalique.

Essai 2. — L'oxydation par le mélange bichromate de sodium-acide acétique conduit également à l'acide orthophtalique.

On dissout l'acide methylène-bisiudonecarbouique (5 gr.) dans 50 cc. d'acide acétique glacial. Après avoir chauffé cette solution au bain-marie, on ajoute par petites portions 15 gr de bichromate de sodium finement pulvérisé de manière à réaliser une dissolution progressive.

On observe une réaction très vive : la température monte rapidement au-dessus de 100° et la coloration vire du rouge au violet.

On abandonne ensuite le mélange pendant 24 heures à la température du laboratoire.

Pour isoler le produit d'oxydation on verse la solution dans 500 cc. d'eau. Il se forme un précipité verdâtre d'un sel de chrome qui est essoré et lavé soigneusement à l'eau bouillante. Le résidu obtenu par évaporation du filtrat à sec est repris à l'éther; la solution éthérée abandonne par évaporation de l'acide phtalique.

Le rendement en acide phtalique est de 60 0/0 environ.

L'ensemble des résultats analytiques et la formation d'acide orthophtalique par oxydation vérifie la constitution de l'acide méthylène-bisindonecarbonique.

Action des agents d'hydrogénation. — Les essais d'hydrogénation ont été effectués dans le but de transformer les deux fonctions cétoniques en fonctions alcooliques et d'arriver ainsi soit directement, soit par la formation de dérivés de la fonction alcool, à des composés plus facilement purifiables et dont, par suite, la constitution exacte soit plus aisée à établir. Des méthodes d'hydrogénation auxquelles nous avons eu recours, celle à l'amalgame de sodium seule s'est montrée efficace. Par cette méthode, nous sommes arrivés à isoler un produit complètement incolore, mais qui présente également l'inconvénient de ne pouvoir être recristallisé dans aucun dissolvant.

On retombe ainsi sur les mêmes difficultés de purification que pour l'acide méthylène-bisindonecarbonique lui-même. Ne disposant pas d'une quantité suffisante de matière, nous avons dû nous contenter de faire l'analyse du produit brut ce qui, naturellement, n'a pu nous donner que des valeurs approximatives. Mais, d'autre part, nous avons pu très facilement régénérer la substance initiale en oxydant le produit d'hydrogénation par l'acide nitrique dilué. Les essais d'acétylation et de benzoylation que nous avons effectués pour mettre les fonctions alcooliques en évidence ont échoué.

Cependant, en tenant compte des résultats analytiques et de la facilité avec laquelle le produit d'hydrogénation régénère, par oxydation, l'acide méthylène-bisindonecarbonique, nous pouvons admettre que l'hydrogénation a porté sur les fonctions cétoniques. Le fait que le produit d'hydrogénation se montre complètement indifférent vis-à-vis des réactifs cétoniques vient également à l'appui de cette supposition.

1. *Action de l'acide iodhydrique* (9).

2 gr. d'acide méthylène-bisindonecarbonique sont dissous dans le minimum d'éther absolu. On fait passer à travers cette solution nn courant d'acide iodhydrique gazeux sec jusqu'à refus. On lave la solution éthérée plusieurs fois à l'eau et avec une solution concentrée d'hyposulfite de sodium pour éliminer toute trace d'iode. Après avoir séché la solution éthérée sur du sulfate de sodium

(9) H. GAULT et R. WEICK, *Bull.*, 1922, t. 31, p. 993.

anhydre, on l'évapore à sec. Le résidu se présente sous forme d'une huile rouge, soluble dans le bicarbonate de sodium. De la solution bicarbonatée, nous avons pu reprécipiter par neutralisation la matière initiale inaltérée.

2. *Action de l'amalgame de sodium.*

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium a été faite en milieu acide et en milieu alcalin.

a) *En milieu acide.* — L'acide méthylène-bisindonecarbonique est mis en solution alcoolique à laquelle on ajoute de l'acide acétique glacial. On fait tomber par petites portions dans la solution de l'amalgame de sodium solide. La solution se décolore peu à peu. Comme on doit rester toujours en milieu acide, il faut ajouter de temps en temps de nouvelles quantités d'acide acétique pour neutraliser la soude caustique provenant de la décomposition de l'amalgame; l'acétate de sodium qui se dépose entrave l'action hydrogénante de l'amalgame; on peut l'éliminer par addition d'eau, en chauffant légèrement au bain-marie.

Dans ces conditions l'acétate reste dissous. La fin de l'hydrogénation peut être constatée par le virage de la solution rouge au jaune clair, ce qui demande environ 6 heures.

Quant aux proportions d'amalgame utilisées, nous avons constaté que pour 10 gr. de substance il faut environ 2 kgr. 1/2 d'amalgame 3 0/0.

Pour isoler le produit d'hydrogénation, on évapore la solution dans le vide. Le résidu est repris par l'eau, l'acétate se dissout tandis que la substance hydrogénée reste en suspension sous forme d'un précipité blanc qui est séparé de la solution par essorage suivi d'un lavage soigneux à l'eau.

b) *En milieu alcalin :* L'hydrogénation en milieu alcalin demande plus de temps, mais elle est plus facile à effectuer parce qu'on peut isoler le produit d'hydrogénation par simple acidification de la solution alcaline.

On met 5 gr. d'acide méthylène-bisindonecarbonique finement pulvérisé en suspension dans l'eau. On ajoute, par petites portions, environ 3 kg. d'amalgame de sodium 3 0/0.

La soude caustique qui se forme, transforme immédiatement l'acide en son sel de sodium qui est facilement soluble dans l'eau. A mesure que la basicité augmente, l'action hydrogénante se ralentit. On peut remédier facilement à cet inconvénient en ajoutant de petites quantités d'acide acétique pour diminuer la concentration en soude.

La fin de l'hydrogénation est également nettement visible au virage de la solution rouge au jaune clair.

Pour isoler le produit de réaction, il suffit d'acidifier la solution alcaline par un acide minéral dilué. Il se forme un précipité blanc qui est essoré et lavé à l'eau. On sèche finalement sur plaque poreuse et sur l'acide sulfurique dans le vide.

La substance ainsi isolée est soluble dans la plupart des dissol-

vants organiques sauf l'éther de pétrole. Elle possède un caractère nettement amorphe et il nous a été impossible de la faire recristalliser dans aucun de ces dissolvants.

Le contact avec une solution de bicarbonate de potassium détermine une légère effervescence suivie de dissolution, ce qui indique nettement le caractère acide de ce composé.

Dosage de Cl et de H. — Subst., $0^{gr},1618$; CO^2, $0^{gr},4077$; H^2O, $0^{gr},0685$; C 0/0, 68,72 ; H 0/0, 4,39. — Calculé pour $C^{21}H^{16}O^6$: C 0/0, 69,23 ; H 0/0, 4,39

Les essais effectués pour caractériser les fonctions alcooliques sont restés négatifs. Nous avons fait réagir à cet effet l'anhydride acétique, le chlorure de benzoyle et l'isocyanate de phényle.

Action de l'acide nitrique. — Le produit d'hydrogénation finement pulvérisé est mis en suspension dans l'acide nitrique dilué. On porte à l'ébullition que l'on maintient durant une demi-heure environ. L'oxydation peut être suivie déjà extérieurement par la recoloration en rouge du produit incolore. Après refroidissement on élimine le précipité par essorage et lavage à l'eau. Nous avons identifié le produit obtenu avec l'acide méthylène-bisindonecarbonique initial par la détermination du point de fusion du mélange des deux acides.

Action du chlorure de thionyle. — Nous avions espéré obtenir par action du chlorure de thionyle, le chlorure d'acide méthylène-bisindonecarbonique.

Le chlorure de thionyle transforme effectivement l'acide méthylène-bisindonecarbonique avec fixation de chlore. Cependant les analyses de chlore effectuées sur ce produit nous ont donné des valeurs beaucoup trop faibles et ne nous permettent pas de tirer une conclusion quelconque.

On introduit 5 gr. de substance parfaitement sèche dans un ballon muni d'un réfrigérant. Par petites portions, on ajoute du chlorure de thionyle en veillant à ce que le milieu reste complètement anhydre. Il se produit une réaction très vive accompagnée d'un dégagement de SO^2 et HCl. La substance finit par se dissoudre complètement dans le chlorure de thionyle. Pour terminer la réaction, il faut chauffer un peu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On chasse l'excès de chlorure de thionyle par distillation dans le vide. Le résidu est constitué par une substance solide rouge brun. Pour purifier ce produit nous l'avons dissous dans l'alcool bouillant. Après filtration de cette dissolution, le produit reprécipite par refroidissement et est ensuite séché sur l'acide sulfurique dans le vide. Le point de fusion est de 129°.

Le dosage de chlore a été répété à plusieurs reprises. Pour toutes les analyses, nous avons trouvé les mêmes chiffres, qui sont de beaucoup inférieurs aux valeurs théoriques correspondant à un dichloro-acide. Le pourcentage en chlore que nous avons trouvé est de 5 0/0 à 6 0/0, tandis que le monochlorure d'acide renferme déjà 9,08 0/0 de chlore.

Dosage de chlore. — Subst., $0^{gr},209$; AgCl, $0^{gr},0482$; Cl 0/0, 5,75.

Sel de sodium. — 5 gr. de l'acide méthylène-bisindonecarbonique sont mis en suspension dans l'eau. On ajoute la quantité strictement nécessaire de soude caustique 2,5 0/0, en agitant énergiquement. La dissolution est filtrée, puis évaporée à siccité dans le vide. Le résidu solide est extrait dans un appareil de Soxhlet par un mélange constitué de 3 parties éther et une partie alcool. On sèche ensuite sur l'acide sulfurique concentré.

Le sel de sodium ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre amorphe colorée en rouge foncé. Insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther de pétrole, il est facilement soluble dans l'alcool. Le sel est fortement hygroscopique. Nous avons dosé le sodium à l'état de sulfate.

Dosage de Na. — Subst., $0^{gr},2241$; SO^4Na^2, $0^{gr},7656$; Na 0/0, 11,06. — Calculé pour $C^{21}H^{10}O^6Na^2$: Na 0/0, 11,38.

Dérivés cétoniques. — Pour mettre les fonctions cétoniques de l'acide méthylène-bisindonecarbonique en évidence, nous avons fait réagir la phénylhydrazine et la semicarbazide.

Comme pour l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique, nous n'avons eu un résultat positif qu'avec la phénylhydrazine. Mais quelles que soient les proportions de phénylhydrazine employées, nous n'avons toujours pu isoler qu'une monophénylhydrazone, sans arriver à obtenir la diphénylhydrazone correspondante.

Monophénylhydrazone de l'acide méthylène-bisindonecarbonique.

N-NH-C^6H^5
||
C   CO
C——CH²——C
C   C
| |
COOH   COOH

On dissout 2 molécules d'acide méthylène-bisindonecarbonique dans le minimum d'alcool absolu ; à cette dissolution alcoolique, on ajoute à froid 1 molécule de phénylhydrazine fraîchement distillée. On abandonne le mélange pendant 24 heures à la température du laboratoire. Au bout de ce temps on constate le dépôt d'une huile visqueuse. On sépare la solution alcoolique par décantation et traite l'huile dans un petit mortier avec de l'acide acétique (1 : 1). Par ce traitement, l'huile devient de plus en plus visqueuse et finit par se solidifier complètement.

Le produit ainsi obtenu est une poudre rouge amorphe. Il a été impossible de le faire recristalliser dans aucun de ses dissolvants. Nous l'avons purifié en le précipitant plusieurs fois de sa dissolution acétique par l'eau. Pour enlever toute trace d'acide acétique, nous l'avons d'abord séché sur de la soude caustique et ensuite sur l'acide sulfurique dans le vide.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},1988$; N, $11^{cc},35$ (18°) ; H, 756 mm. ; N 0/0, 6,52. — Calculé pour $C^{27}H^{18}O^5N^2$ (M. 450) : N 0/0, 6,22.

Ether méthylène-bisindonecarbonique (voir p. 478).

De tous les dérivés de l'acide méthylène-bisindonecarbonique que nous avons étudiés au cours de notre travail, l'éther correspondant qui se forme simultanément à côté de l'acide par action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique est le seul qui possède une structure cristalline bien délinie.

Nous avons étudié tout d'abord sa préparation par éthérilication directe de l'acide méthylène-bisindonecarbonique. Nous avons constaté que cette éthérilication est très difficile. Dans le seul cas où nous avons eu un résultat positif, le produit isolé possède effectivement la composition centésimale de l'éther méthylène-bisindonecarbonique, bien qu'il en diffère complètement par ses propriétés physiques et chimiques.

Nous avons donc dû revenir à la préparation initiale de l'éther méthylène-bisindonecarbonique par action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique, en étudiant les conditions optimum de la formation de l'éther.

En faisant varier simultanément la concentration de l'acide sulfurique, la durée de contact et la température, nous sommes arrivés, en nous plaçant dans un milieu éthérifiant, à augmenter notablement le rendement en éther qui atteint dans ces conditions 25 0/0.

Nous n'indiquerons ici que les essais qui nous ont donné des résultats nettement différents.

1. *Obtention à partir de l'acide méthylène-bisindonecarbonique.*

Tandis que le passage de l'éther méthylène-bisindonecarbonique à l'acide correspondant ne présente aucune difficulté, il nous a été impossible par contre de régénérer l'éther à partir de l'acide. Cette difficulté d'éthérification pouvait être prévue. En effet, la molécule de l'acide renferme quatre noyaux : deux aromatiques et deux indoniques ; d'après les travaux de V. Mayer, nous savons déjà que les composés contenant plus de deux noyaux aromatiques ne se prêtent d'une façon générale que plus difficilement à l'éthérification et qu'il y a même beaucoup d'exemples où elle est réellement irréalisable.

Nous avons essayé d'appliquer successivement différents modes d'éthérification : éthérification par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique et le sulfate de diéthyle ; nous n'avons dans aucun cas pu obtenir l'éther préparé directement à partir de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique.

Ethérification chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique nous a toutefois permis de transformer l'acide eu un éther de composition voisine de celle de l'éther préparé par cyclisation directe mais qui en diffère nettement par ses propriétés physiques et chimiques.

On dissout 5 gr. d'acide méthylène-bisindonecarbonique dans un leger excès d'alcool et fait passer un courant rapide de gaz chlorhydrique sec. Lorsque le passage de l'acide chlorhydrique est trop lent, il est recommandable de chauffer légèrement. Après satura-

tion, on porte le mélange durant deux heures à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis on laisse reposer pendant 12 heures. On constate le dépôt d'un corps *rouge* très foncé qu'on sépare du reste de la solution par essorage et que l'on sèche sur plaque poreuse.

Il arrive que le produit contienne de petites quantités de sels minéraux, provenant du manque de pureté de l'acide initial. Pour les éliminer, on dissout le corps dans du benzène, filtre, évapore à sec, reprend par l'acide acétique et reprécipite par l'eau. Le précipité est constitué par une masse pâteuse difficile à essorer. On arrive à la solidifier en triturant avec un peu d'eau. Après essorage, on lave soigneusement à l'eau et sèche sur l'acide sulfurique dans le vide.

Le produit ainsi préparé fond mal entre 145-150°. Il est insoluble dans une solution de bicarbonate de potassium et n'y fait plus effervescence ; le caractère acide a donc disparu.

Les essais de recristallisation sont restés négatifs et nous avons dû effectuer l'analyse sur le produit préparé comme il est indiqué plus haut.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2184; CO^2, 0gr,5803; H^2O, 0gr,1016 : C 0/0, 72,46; H 0/0, 5,17. — Calculé pour $C^{25}H^{20}O^{6}$ (M 416) : C 0/0, 72,11 ; H 0/0, 4,8.

L'oxydation effectuée par une solution aqueuse de permanganate de potassium 5 0/0 nous a permis d'obtenir de l'acide orthophtalique. Ce fait prouve qu'il n'y a pas eu d'ouverture de chaînes, ouverture qui d'ailleurs eût été accompagnée d'un changement de couleur.

Ces faits expérimentaux indiquent que nous avons effectué réellement une éthérification et que l'éther formé possède une composition qui se rapproche sensiblement de celle de l'éther préparé directement.

Il ne nous a pas été possible, en raison de la difficulté d'isoler des dérivés déterminés, de préciser les relations qui existent entre ces deux éthers.

Saponification de l'éther provenant de l'éthérification chlorhydrique. — L'éther préparé comme il vient d'être indiqué est traité par une solution aqueuse de potasse caustique 5 0/0. La solution est portée à l'ébullition durant 2 heures. La substance s'étant dissoute, on peut précipiter par acidification, une matière rouge possédant un caractère acide. Nous n'avons malheureusement pu démontrer par l'analyse, faute d'une quantité suffisante de matière, l'identité de cet acide avec l'acide méthylène-bisindonecarbonique.

2. *Obtention à partir de l'éther méthylène-dibenzoylpyruvique.*

a) *Action de l'acide sulfurique 80 0/0.* — L'éther méthylène-dibenzoylpyruvique finement pulvérisé est mis en contact avec 5 fois son poids d'acide sulfurique 80 0/0. On abandonne le mélange durant 3 jours à la température du laboratoire. L'éther méthylène-

dibenzoylpyruvique se dissout complètement : la solution sulfurique est colorée en rouge. En la versant sur de la glace, on obtient un précipité jaunâtre. On le dissout directement dans l'éther ordinaire et sépare par décantation cette dissolution de la solution sulfurique.

Pour séparer les parties acides, on épuise la solution éthérée avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, lave ensuite à l'eau et sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation, il reste comme résidu une huile jaune. Pour pouvoir isoler un composé défini nous avons fait réagir la phénylhydrazine sans obtenir de résultat positif.

Il est possible que l'huile soit un mélange constitué par le mono- et le diéther de l'acide méthylène-bisindonecarbonique.

b) *Action de l'acide sulfurique 60 0/0 en milieu alcoolique.* — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on dissout 5 gr. d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique dans environ 35 cc. d'alcool 95 0/0 au bain-marie. Tout en continuant à chauffer, on fait couler goutte par goutte 140 cc. d'une solution d'acide sulfurique 60 0/0. Il se forme à la surface du mélange une couche huileuse La durée de chauffage est de deux heures. On verse sur de la glace et obtient ainsi un précipite huileux qu'on redissout dans l'éther. De la solution éthérée, séparée par décantation, on élimine les parties acides en agitant avec une solution de bicarbonate de potassium.

La solution éthérée ainsi purifiée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre et ensuite évaporée.

Le résidu huileux qui se forme se prend en masse cristalline par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool, le produit fond à 62°. Nous l'avons identifié avec la diphénylpentanedione. Dans les conditions expérimentales indiquées, il se produit donc une scission de la molécule en acide oxalique et diphénylpentanedione (voir p. 477). La présence de l'acide oxalique peut être démontrée dans la solution bicarbonatée.

c) *Action de l'acide sulfurique concentré en présence d'alcool.* — On dissout 26 gr. d'éther méthylène-dibenzoylpyruvique dans 50 cc. alcool 95 0/0. La solution alcoolique est refroidie à 0°. On y fait couler goutte par goutte de l'acide sulfurique concentré. Dès après l'introduction des premières gouttes, il se forme un précipité qui se redissout à mesure que la concentration en acide sulfurique augmente. Si l'on a soin d'agiter le mélange fréquemment pendant l'addition de l'acide sulfurique, on arrive à avoir finalement une dissolution parfaitement limpide d'une couleur rouge cerise. La quantité d'acide sulfurique utilisé est de 200 cc.

On laisse l'acide sulfurique pendant 24 heures en contact avec la solution alcoolique. Quand on prolonge la durée au delà de 24 heures, on risque d'abaisser considérablement le rendement. On verse ensuite le mélange sur de la glace. Il se forme un précipité jaunâtre qui se rassemble par agitation sous forme d'une masse compacte pâteuse. On décante la solution et triture la masse avec une très faible quantité d'alcool pour éliminer la plus grande partie des eaux acides. On la redissout ensuite dans de l'alcool bouillant; par refroidissement, il se sépare de très belles aiguilles *jaunes*

(F. 104°) qui ont été identifiées avec l'éther méthylène-bisindonecarbonique (voir p. 481).

Le rendement dépend surtout, outre les proportions relatives d'alcool et d'acide sulfurique, de la température et de la durée de contact. Dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré, nous ne sommes toutefois pas arrivés à dépasser un rendement de 26 0/0.

L'éther méthylène-bisindonecarbonique est d'uue façon générale, assez difficilement soluble à froid dans les dissolvants organiques ordinaires (alcool, éther, benzène); à chaud, au contraire, il se dissout très facilement et recristallise par refroidissement.

Saponification de l'éther méthylène-bisindonecarbonique. — Nous avons choisi comme agent de saponification une solution alcaline diluée. La saponification s'effectue très facilement à chaud avec formation des sels correspondants de l'acide méthylèue-bisindonecarbonique.

On traite 5 gr. d'éther dans un ballon muni d'un réfrigérant, par 50 gr. de solution aqueuse de soude caustique 2,5 0/0. On chauffe au bain-marie pendant 24 heures. L'éther se dissout peu à peu dans la solution alcaline en la colorant en rouge très foncé, couleur caractéristique des sels alcalins de l'acide méthylène-bisindonecarbonique. L'acide libre précipite ensuite par acidification alcaline. Pour obtenir un produit pur, il est nécessaire de faire 3 à 4 précipitations successives :

Dosage de C et de H. — Subst., 0gr,2252 ; CO^{2}, 0gr,5757 ; $H^{2}O$, 0gr,0775 ; C 0/0, 69,71 ; H 0/0, 3,85. — Calculé pour $C^{21}H^{12}O^{6}$ (M. 360) : C 0/0, 70,00 ; H 0/0, 3,33.

Oxydation de l'éther méthylène-bisindonecarbonique. — Nous avons oxydé l'éther méthylène-bisindonecarbonique par une solution aqueuse de permanganate de potassium 5 0/0 à chaud. Nous avons pu démontrer très facilement, comme dans le cas de l'acide correspondant, la formation d'acide ortophtalique par la réaction de la résorcine.

Dérivés cétoniques de l'éther méthylène-bisindonecarbonique.

Nous avons fait réagir la semicarbazide et la phénylhydrazine. C'est seulement avec le dernier réactif que nous avons eu un résultat positif.

Diphénylhydrazone de l'éther méthylène-bisindonecarbonique :

$N\text{-}NH\text{-}C^{6}H^{5}$ $N\text{-}NH\text{-}C^{6}H^{5}$

C C

C —— CH^{2} —— C

C C

$COOC^{2}H^{5}$ $COOC^{2}H^{5}$

On dissout une molécule de l'éther dans le minimum de benzène

parfaitement pur. On ajoute deux molécules de phénylhydrazine ; il se sépare très rapidement de beaux cristaux rouge orangé qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 150°. La diphénylhydrazone recristallise avec une molécule de benzène d'addition, que l'on peut éliminer facilement en chauffant deux heures à l'étuve à 100°. On peut suivre quantitativement le départ du benzène.

Dosage de C et H du produit traité à l'étuve. — Subst., $0^{gr},2270$; CO^2, $0^{gr},7606$; H^2O, $0^{gr},1417$; C 0/0, 74,88 ; H 0/0, 5,72. — Calculé pour $C^{37}H^{32}O^4N^4$ (M. 596) : C 0/0, 74,51 ; H 0/0, 5,37.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},2028$; N, $16^{cc},8$ (19°) ; H, 758 mm ; N 0/0, 9,46. — Calculé pour $C^{37}H^{32}O^4N^4$ (M. 596) : N 0/0, 9,39.

III. — CONDENSATION DE L'ÉTHER BENZOYLPYRUVIQUE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE ET L'ŒNANTHOL.

Généralités. — Poursuivant le but initial de notre travail, nous avons essayé par la même méthode de combiner l'éther benzoylpyruvique à d'autres termes que l'aldéhyde formique.

En réalité le deuxième terme de la série, l'acétaldéhyde se comporte déjà d'une façon nettement différente vis-à-vis de l'éther benzoylpyruvique.

En opérant dans les mêmes conditions expérimentales que dans le cas de la formaldéhyde, nous ne sommes pas parvenus à isoler un composé trimoléculaire analogue.

Le produit de réaction se présente sous forme d'une huile dont nous n'avons pu extraire aucun corps de composition définie.

Nous avons, dans ces conditions, eu recours à un autre agent de condensation : l'acide chlorhydrique gazeux, qui détermine, par union équimoléculaire de l'éther avec l'aldéhyde, la formation d'un dérivé de la série cétoparaconique.

Contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de l'acétaldéhyde, l'œnanthol se combine à l'éther benzoylpyruvique en *présence de diéthylamine* avec formation d'un dérivé correspondant de la série cétoparaconique : l'hexylcétoparacophénone.

Les résultats de nos dernières recherches concordent ainsi avec ceux que Knœvenagel avait obtenus en condensant l'éther benzoylpyruvique avec les aldéhydes aromatiques et particulièrement avec l'aldéhyde benzoïque. Dans ce dernier cas, la condensation conduit tout d'abord à l'éther benzylidène-dibenzoylpyruvique, suivant un mécanisme analogue à celui que nous avons indiqué dans notre premier chapitre à propos de l'aldéhyde formique. Mais cet éther est très instable et il suffit de le chauffer en présence d'eau pour qu'il se produise un départ d'une molécule d'éther benzoylpyruvique avec formation d'un dérivé de la série paraconique, la phénylcétoparacophénone.

On pourrait admettre par analogie que la condensation de l'éther benzoylpyruvique avec l'acétaldéhyde et l'œnanthol s'effectuant à température relativement élevée, une première phase de la réaction donne réellement naissance aux éthers alcooylidène-dibenzoylpyru-

viques correspondants qui, sous l'action de la chaleur, se dédoublent en éther benzoylpyruvique, et dérivé cétoparaconique.

C'est toutefois le dernier dérivé que nous avons exclusivement obtenu dans nos essais sans pouvoir isoler aucun terme intermédiaire (10).

A. *Condensation de l'éther benzoylpyruvique avec l'acétaldéhyde.*

1. *En présence de diéthylamine.*

a) *Condensation en milieu alcoolique.* — Deux molécules d'éther benzoylpyruvique dissous dans le minimum d'alcool, sont mélangées après refroidissement avec une molécule d'acétaldéhyde fraîchement distillée et prise sous forme d'une solution aqueuse 40 0/0. On ajoute au mélange quelques gouttes de diéthylamine. On abandonne à la température du laboratoire et on observe au bout de 1 à 2 jours un changement de couleur, le liquide initialement jaunâtre se colorant lentement en rouge de plus en plus foncé; en même temps, la viscosité augmente notablement. Nous avons prolongé le contact au delà de 4 mois sans pouvoir déceler le moindre germe de cristallisation.

Les essais effectués en vue d'isoler, par formation de dérivés cétoniques, des produits de composition définie n'ont donné aucun résultat. D'autre part, la distillation fractionnée dans le vide est accompagnée d'une décomposition de la matière.

b) *Condensation directe.* — Le même essai a été effectué sans dissoudre préalablement l'éther benzoylpyruvique dans l'alcool : on ajoute directement au produit fondu l'aldehyde à 40 0/0 et la diéthylamine. Dans ces conditions encore, il ne se manifeste aucune cristallisation.

Si, par contre, après un contact de 21 heures. on poursuit la réaction à chaud, on observe, au sein de la masse huileuse, l'apparition d'une très faible quantité de cristaux, dont nous n'avons pu déterminer la constitution, en raison du rendement insignifiant avec lequel ils se forment.

Le point de fusion de cette substance se trouve vers 128°.

Les deux essais ont été répétés en variant les proportions des réactifs. En particulier, nous avons cherché à combiner l'éther et l'aldehyde à molécules égales sans pouvoir noter de meilleurs résultats que dans les essais précédents.

Nous nous sommes adressés, dans ces conditions, à un autre agent de condensation : l'acide chlorhydrique gazeux.

2. *En présence d'acide chlorhydrique.*

Méthylcétoparacophénone.

On dissout dans un ballon d'environ 150 cc. 10 gr. (1 mol.) d'éther benzoylpyruvique dans de l'éther ordinaire et ajoute à cette

(10) Cf. H. GAULT, *Bull.*, 1906, *t.* 35, p. 1263.

dissolution 2 gr. (1 mol.) d'acétaldéhyde fraîchement distillée. On fait arriver dans ce mélange un courant rapide d'acide chlorhydrique sec. Le passage de l'acide chlorhydrique dure de 6 à 8 heures. Après avoir abandonné le mélange pendant 12 heures à la température ordinaire, on constate qu'au bout de ce temps tout s'est pris en masse cristalline. On triture cette masse avec de la ligroïne et essore rapidement à la trompe. Les cristaux sont ensuite purifiés par des recristallisations successives dans l'alcool et séchés sur l'acide sulfurique dans le vide.

Le point de fusion est 129°.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3099-0,2952 ; CO^2, 0gr,7529-0,7124 ; H^2O, 0gr,1334-0,1268 ; C 0/0, 66,25-65,82 ; H 0/0, 4,81-4,80. — Calculé pour $C^{12}H^{10}O^4$ (M, 218) : C 0/0, 66,06; H 0/0, 4,58.

Poids moléculaire. — Phénol, 13gr,592; subst., 1gr,057 ; Δ, 2°,6; M, 215,4.

On peut conclure de ces résultats analytiques que le produit obtenu appartient à la série des dérivés cétoparaconiques : c'est, en adoptant la nomenclature de Knœvenagel, la méthylcétoparacophénone dont la formation peut s'expliquer simplement par le processus suivant :

```
C6H5-CO-CH———————CO
         |         |
      ┌-----┐      |                C6H5-CO-CH-CO
      : H   :      |                        |   |
CH3-CH: O   :      CO      ->         CH3-CH   CO
      :     :     /                        \  /
      :C2H5 :O                              O
      └-----┘
```

La méthylcétoparacophénone est soluble dans la plupart des dissolvants organiques ordinaires sauf l'éther de pétrole.

Nous avons étudié quelques propriétés chimiques de ce composé et nous les avons trouvées toutes en accord avec la formule paraconique.

Nous avons vérifié en particulier que, conformément à la constitution même de la méthylcétoparacophénone, l'hydrogène compris entre les deux fonctions cétoniques possède un caractère acide.

Sel de cuivre. — La méthylcétoparacophénone est capable de former des sels. Pour préparer le sel de cuivre, on dissout la substance dans l'alcool à chaud et ajoute, par petites portions, une solution aqueuse d'acétate de cuivre. Il se forme d'abord une huile verdâtre, qui se solidifie peu après. On essore, recristallise dans l'alcool et sèche sur l'acide sulfurique.

L'analyse correspond au sel de cuivre normal, plus deux molécules d'eau d'hydratation :

Dosage de C, H, et Cu. — Subst., 0gr,267 ; CO^2, 0gr,5238 ; H^2O, 0gr,1057, CuO, 0gr,0387; C 0/0, 53,51 ; H 0/0, 4,43; Cu 0/0, 11,58. — Calculé pour $C^{24}H^{22}O^{10}Cu$ (M, 533,5) : C 0/0, 53,8 ; H 0/0, 4,12 ; Cu 0/0, 11,9.

Action de l'aniline. — L'action des bases aromatiques sur les

dérivés paraconiques a été étudiée en détail par Ruhemann (11). Il prépare, par action de l'aniline et de ses homologues sur les dérivés paraconiques, les anilides correspondantes. Pour la substance formée par action de l'aniline sur l'acétylphénylparacophénone, il admet la formule suivante :

```
C⁶H⁵-CO-CH—C=N-C⁶H³
         |   |
   CH²-CH   CO
         \ /
          O
```

Nous basant sur ces travaux, nous avons effectué des essais analogues avec l'éther méthylcétoparacophénique.

On dissout à chaud 2 gr. de méthylcétoparacophénone dans une petite quantité d'alcool. A cette dissolution, on ajoute environ 1 gr. d'aniline pure et on laisse refroidir. Après peu de temps, il se dépose des cristaux sous forme de belles aiguilles jaunes. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'alcool. Par contre, on arrive facilement à les recristalliser dans l'acide acétique glacial à chaud. Leur point de fusion n'a pu être déterminé d'une façon très nette, leur fusion étant accompagnée d'une décomposition; il se trouve entre 220-225°.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},3482$; N, $13^{cc},8$, 16°; H, 757 mm; N 0/0, 4,58. — Calculé pour $C^{18}H^{15}O^{3}N$ (M, 293) : N 0/0, 4,77.

L'anilide est insoluble dans le carbonate de sodium. Conformément aux travaux de Ruhemann, nous admettons pour ce composé la formule suivante :

```
C⁶H⁵-CO-CH—C=N-C⁶H⁵
         |   |
   CH³-CH   CO
         \ /
          O
```

Lorsqu'on fait bouillir cet anilide avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout peu à peu. Par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores qui ont été identifiés par leurs propriétés physiques et chimiques avec la méthylcétoparacophénone. Le filtrat acide contient l'aniline.

Action des acides. — La méthylcétoparacophénone est excessivement stable vis-à-vis des acides. Même l'action de l'acide chlorhydrique concentré à température élevée ne donne pas lieu à une décomposition notable.

L'acide sulfurique la dissout à froid sans l'attaquer. En chauffant cette dissolution on n'arrive plus, après refroidissement, à récupérer le produit.

Action des alcalis. — La méthylcétoparacophénone est très faci-

(11) Ruhemann, *Ch. Soc.*, 1906, t. 2, p. 89.

lement décomposée par les solutions alcalines même très diluées. Comme produit de décomposition, nous avons pu déceler l'acétaldéhyde, l'acétophénone et l'acide oxalique. Il est très probable que cette décomposition se fait en deux phases : ouverture du cycle paraconique avec formation d'acide benzoyl-pyruvique et régénération de l'acétaldéhyde, puis dédoublement de cet acide en acétophénone et acide oxalique :

```
C6H5-CO-CH—CO
         |
   CH3-CH   CO + H2O → C6H5-CO-CH2-CO.COOH + CH3-CHO
       \   /
         O
```

$$C^6H^5.CO.CH^2.CO.COOH + H^2O \rightarrow C^6H^5\text{-}CO.CH^3 + (COOH)^2$$

B. *Condensation de l'œnanthol avec l'éther benzoylpyruvique.*

Heptylcétoparacophénone.

a) *Condensation en milieu alcoolique.* — Pour cet essai nous avons opéré dans les mêmes conditions que dans le cas de l'acétaldéhyde (voir page 491). Comme résultat de la condensation, nous avons également obtenu une huile dont nous n'avons pu extraire aucun composé cristallin.

En distillant cette huile dans le vide, il nous a été impossible d'éviter une décomposition profonde.

b) *Condensation directe.* — En condensant directement l'éther benzoylpyruvique avec l'œnanthol, on peut très facilement obtenir, par union équimoléculaire des deux réactifs, le dérivé cétoparaconique correspondant c'est-à-dire l'hexylcétoparacophénone :

```
           C6H5-CO-CH—CO
                      |
 CH3-(CH2)5-CH   CO
               \   /
                 O
```

On fond 5 gr. (1 mol.) d'éther benzoylpyruvique au bain-marie et ajoute ensuite 2gr,6 (1 mol.) d'œnanthol. Après refroidissement, on fait tomber dans cette solution 3 à 4 gouttes de diéthylamine et abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire.

A froid, on n'observe aucun dépôt d'un corps solide. Si, par contre, on chauffe le mélange pendant une heure environ au bain-marie, on constate après refroidissement l'apparition de germes cristallins. Après un certain temps, le tout se prend en masse. Les cristaux imbibés d'une huile très visqueuse sont d'abord essorés à la trompe, puis étalés sur des plaques poreuses. Quand la plus grande partie de l'huile est absorbée, on les fait recristalliser dans l'alcool à chaud. Leur point de fusion est 136°.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2066 0,1888; H^2O, 0gr,1545 0,1175; CO^2,

0gr,6391-0,4887; C 0/0, 70,67-70,59; H 0/0, 6,96-6,96. — Calculé pour $C^{17}H^{20}O^4$ (M, 288) : C 0/0, 70,84; H 0/0, 6,94.

Poids moléculaire. — Acide acétique, 20gr,820. — Subst., 0gr,7495; Δ, 0°,484; M, 289,9.

Les propriétés physiques et chimiques de l'hexylcétoparacophénone ressemblent, sous tous les rapports, à celles de la méthylcétoparacophénone.

Le produit est facilement soluble dans les dissolvants organiques ordinaires sauf l'éther de pétrole.

Mis en présence d'une solution de bicarbonate de potassium, il donne lieu à une effervescence, ce qui met en évidence l'acidité de l'atome d'hydrogène compris entre les deux fonctions cétoniques. La solution alcoolique est colorée en rouge par le perchlorure de fer.

Sel de cuivre. — Le sel de cuivre se prépare très facilement en ajoutant à la solution alcoolique chaude de l'hexylcétoparacophénone une solution aqueuse d'acétate de cuivre. Par refroidissement, le sel de cuivre cristallise avec deux molécules d'eau d'hydratation. On l'essore et lave à l'alcool puis on le fait recristalliser dans l'alcool à chaud.

Dosage de C, H, et Cu. — Subst., 0gr,290; CO^2, 0gr,6422; H^2O, 0gr,1675; CuO, 0gr,0335; C 0/0, 60,39; H 0/0, 6,42; Cu 0/0, 9,23. — Calculé pour $(C^{17}H^{19}O^4)^2Cu.2H^2O$ (M, 673,6) : C 0/0, 60,57; H 0/0, 6,23; Cu 0/0, 9,44.

Action de l'aniline. — L'aniline réagit très facilement sur l'hexylcétoparacophénone pour former l'anilide correspondant. Cet anilide est insoluble dans le carbonate de sodium. Nous admettons par suite la formule suivante :

```
C⁶H⁵-CO-CH—C· N.C⁶H⁵
         |   |
CH³-(CH²)-CH  CO
          \  /
           O
```

Pour préparer l'anilide, nous avons suivi le même mode opératoire que dans le cas de la méthylcétoparacophénone.

L'aniline est ajoutée à une solution alcoolique chaude de l'hexylparacophénone; après peu de temps, il se sépare des prismes jaunes qui sont essorés et lavés à l'alcool. On les fait recristalliser dans l'acide acétique glacial à chaud. Leur point de fusion est 140°.

Dosage de N. — Subst., 0gr,384; N, 12cc,6, 17°; H, 750 mm.; N 0/0, 3,73. — Calculé pour $C^{23}H^{25}O^3N$ (M, 363) : N 0/0, 3,85.

Action des alcalis. — L'hexylcétoparacophénone reste, comme la méthylcétoparacophénone, inaltérée par les acides minéraux. Les solutions alcalines, par contre, la décomposent de la même façon que la méthylcétoparacophénone, en acétophénone, œnanthol et acide oxalique.

Conclusions.

I. — Nous avons condensé un certain nombre d'aldéhydes acycliques avec l'éther benzoylpyruvique et constaté que, seul, le premier terme de la série, la formaldéhyde, donne lieu à la formation d'un composé trimoléculaire : l'éther méthylènedibenzoylpyruvique, dont nous avons étudié un certain nombre de propriétés physiques et chimiques.

II. — Les essais de déshydratation auxquels nous avons soumis l'éther méthylènedibenzoylpyruvique ont démontré que le départ de l'eau ne se fait pas entre les oxhydriles des fonctions céto-énoliques, mais que la cyclisation s'étend aux noyaux aromatiques avec formation d'un dérivé de la série indonique : l'acide méthylène-bisindonecarbonique. Le fait que les noyaux aromatiques ont été réellement engagés dans cette cyclisation a été démontré par la transformation de l'acide en acide orthophtalique.

III. — La dernière partie de notre travail a été consacrée à l'étude des produits de condensation de l'éther benzoylpyruvique avec l'acétaldéhyde et l'œnanthol. Dans les deux cas nous avons pu, en choisissant des agents de condensation différents, obtenir des dérivés cétoparaconiques, dont nous avons démontré la constitution en effectuant leur décomposition eu acétophénone, acide oxalique et aldéhyde correspondante.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

N° 52. — Sur les isomères de l'acide para-oxy-3-amino-phényl-arsinique et de son dérivé acétylé (stovarsol); par E. FOURNEAU, M. et Mme TRÉFOUEL et Mlle G. BENOIT.

(24.1 1927.)

Dans un long mémoire relatif à l'action de certains acides aromatiques arsiniques sur les trypanosomiases et la syphilis, mémoire paru dans les *Annales de l'Institut Pasteur* (1) et qui, pour celte raison a passé inaperçu de bien des chimistes (2), nous avons signalé un grand nombre de corps, dont plusieurs nouveaux, dérivant tous de l'acide phénylarsinique et nous avons déterminé leur indice chimiothérapeutique sur les souris infectées par le Trypanosoma brucei (Nagana).

Nous avons constaté que la *position* des groupements fonctionnels (aminés, phénoliques, etc.) jouait un rôle tout aussi important, sinon plus important que leur *nature* même. Pour les acides ne

(1) *Ann. Inst. Past.*, 1923, t. 37, p. 551.

(2) Nous en avons pour preuve le fait que bien des substances nouvelles qui y ont été signalées et dont la préparation était indiquée (succinctement il est vrai) ont été décrites plus tard par des chimistes étrangers.

contenant qu'une seule fonction en dehors de l'arsenic les relations sont faciles à établir et on peut dire que, d'une façon générale, la position ortho n'est pas bonne et que, des deux positions para et méta, la première est généralement meilleure.

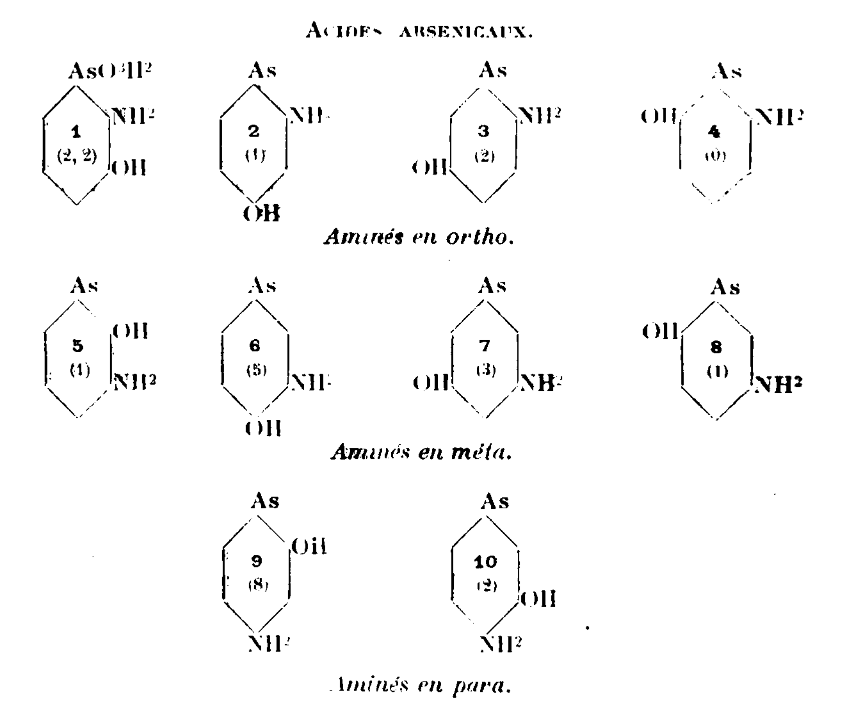
D'autre part les acides à une seule fonction sont d'une obtention aisée. Aussi savons-nous maintenant exactement comment agissent les acides aminophénylarsiniques ortho, para, méta, les acides phénolarsiniques, les acides chloro-, bromo-, iodo-, méthyl-phénylarsiniques, etc.

Quand le nombre de fonctions (en dehors de l'As) atteint deux, les choses se compliquent notablement surtout quand les fonctions sont différentes car il n'y a pas moins de dix acides oxyaminés, ou chloroaminés, etc.

Malgré la difficulté de préparer tous les isomères il nous a paru qu'il était très important, pour l'établissement des réactions entre la constitution des acides arsiniques et leur action thérapeutique, que chaque série fut complète.

Nous avons porté cette fois notre principal effort sur l'étude des acides aminophénolarsiniques qui sont au nombre de dix et dont voici la formule développée que nous donnons une fois pour toutes.

ACIDES ARSENICAUX.



Aminés en ortho.

Aminés en méta.

Aminés en para.

Note. — Entre parenthèses, nous indiquons l'indice chimiothérapeutique. On voit immédiatement que l'acide 9 est le plus actif.

Si nous avons commencé par ces acides, c'est parce qu'ils offrent un intérêt tout particulier. L'un d'eux, en effet, est la matière première à la fois du 606 et du stovarsol : c'est l'acide *p*-oxy-*m*-aminophénylarsinique.

Aucun autre acide de la même série n'a trouvé d'emploi jusqu'ici (3), pas plus d'ailleurs qu'aucun arsénoïque phénolaminé en dehors du 606 et de ses dérivés immédiats (néosalvarsan ou novarsénobenzol, sulfarsénol, etc.).

Pour pouvoir affirmer que le hasard des premières recherches d'Ehrlich l'avait conduit, ainsi que nous-mêmes, vers le seul isomère intéressant, il fallait nautrellement connaître tous les autres.

Les acides *4*, *5*, *7* n'avaient pas été obtenus jusqu'ici car leur préparation était particulièrement difficile. Depuis notre premier mémoire nous avons pu les isoler et l'on peut désormais considérer le chapitre des acides aminophénolarsiniques comme clos, du moins quant à sa partie purement chimique et peut-être aussi à ce qui a trait exclusivement aux trypanosomiases des souris. Il est possible que pour d'autres maladies les conclusions soient différentes, car nos premières recherches sur la syphilis des lapins, faites en collaboration avec M. Levaditi, montrent qu'il n'y a pas un parallélisme étroit entre l'action sur des trypauosomes et l'action sur les spirochètes.

Dans le travail que nous publions aujourd'hui, nous décrirons donc avec les détails nécessaires la préparation des trois acides nouveaux, mais plus succinctement et en fournissant les références, celles des acides connus (4). Nous indiquerons pour chacun de ces acides la dose maxima tolérée (D. M. T.), la dose toxique (D. T.) et la dose curative (D. C.), en prenant la souris blanche comme animal d'expérience et le Tr. brucei comme agent infectieux.

Nous entendons par dose toxique (D. T.) la dose limite que supportent la plupart des animaux; par dose maxima tolérée (D. M. T.) celle qui est supportée par l'animal sans qu'il manifeste le moindre symptôme d'intoxication, même léger et passager; par dose curative (D. C.) celle qui fait disparaître définitivement les trypanosomes. Entre la dose tolérée et la dose mortelle, il y a parfois une marge importante. Si on ne se préoccupe pas de troubles fonctionnels passagers ou permanents n'affectant pas d'une manière sensible la durée de la vie et si l'on prend comme dose tolérée celle qui est juste au-dessous de la dose toxique, il est évident que l'on peut présenter des résultats qui paraissent bien plus favorables que les nôtres.

(3) Toutefois le dérivé acétylé de l'acide 2-oxy-4-aminophénylarsinique (270) a fait l'objet d'un mémoire important de M. Ledentu (*Ann. Inst. Past.*, 1926, t. **45**, n° 10, p. 830). Ce produit agit sur la forme nerveuse de la maladie du sommeil, tout comme la tryparsamide.

(4) Plusieurs de ces acides ont été préparés pour la première fois par nous et signalés succinctement dans notre premier mémoire. Depuis quelques-uns ont été redécouverts par des chimistes qui n'avaient pas lu notre mémoire.

Mais il y a une autre cause de divergence qui tient à la manière dont on interprète l'action curative. Très souvent, le plus souvent même, on constate que si une certaine dose d'un médicament fait disparaître les trypanosomes du sang d'un animal infecté, cette disparition est momentanée. Après un jour, 8 jours, un mois même, les trypanosomes réapparaissent. Si l'on veut obtenir une guérison définitive avec une seule injection il faut injecter deux ou trois fois la dose primitive. Suivant les expérimentateurs on observe donc des indices chimiothérapeutiques tout à fait différents. La nécessité s'imposerait d'une règle admise par tous.

Nous devons encore noter que le nagana de la souris blanche est une maladie aiguë, à évolution extrêmement rapide, facile à guérir. Le cobaye réagit plus difficilement à la fois à l'infection et aux médicaments. Enfin le lapin est encore plus résistant aux médidicaments et, chez lui, l'infection prend souvent un caractère chronique avec localisations externes (5).

Une dernière considération qui ne doit pas être négligée, c'est que toutes les trypanosomiases ne sont pas influencées de la même façon. Cette différence, peu marquée quand il s'agit des arsenicaux, est particulièrement nette dans le cas du 205 Bayer.

Partie expérimentale.

Acide 2-oxy-3-amino-phénylarsinique (116).

Pour préparer cet acide on part du 2-amino-6-nitrophénol (6) et on opère dans les conditions suivantes : nitroaminophénol, 30 gr.; HCl ($d = 1{,}12$), 68 cc.; H^2O, 140 cc. Diazoter à environ 0° par une solution de nitrite de soude $5n$ (41^{cc},6). Quand le diazo est fait, le verser rapidement dans une grande capsule contenant une solution d'arsénite de soude, 26 gr.; H^2O, 60 cc.; sulfate de cuivre, 2 gr.; chauffée à 40°. Alcaliniser par de la soude $2n$, puis chauffer 1/2 h. et abandonner pendant 2 h. jusqu'à ce que la mousse soit complètement tombée. Filtrer, neutraliser au tournesol, et filtrer de nouveau pour séparer quelques résines. Acidifier légèrement au rouge Congo et l'acide 2-oxy-3-nitro-1-phénylarsinique se précipite très rapidement en petits prismes qui s'agglomèrent en étoiles ou en croix et qu'on fait recristalliser dans de l'eau chaude. Les rendements atteignent environ 15 gr.

La réduction de cet acide se fait soit par le sulfate ferreux et la soude, soit par l'hydrosulfite. On dissout 10 gr. d'acide nitré dans 37 cc. d'eau en présence de 7 gr. de soude et on agite avec une solution de 90 gr. de sulfate ferreux dans 100 gr. d'eau. De temps en temps on additionne le mélange de lessive de soude (75 gr.).

(5) Plus la trypanosomiase est virulente plus elle paraît sensible aux médicaments. Il en est de même sans doute de bien des maladies chroniques.

(6) Nous devons ce produit à l'obligeance de M. le Prof. Duisberg, Directeur des F. F. v. Bayer.

Les rendements sont très mauvais par suite probablement de la formation d'un sel de fer arsénical insoluble, aussi vaut-il mieux opérer la réduction avec de l'hydrosulfite de soude.

A une solution de 6 gr. d'acide oxynitré, 40 gr. d'eau, 12cc,5 de soude $2n$ on ajoute doucement, en agitant et en maintenant la température vers 30°, 14 gr. d'hydrosulfite de soude. On filtre, on refroidit en entourant le récipient avec de la glace et l'acide aminé se précipite lentement en petits rhomboèdres. Rendement 3gr,50.

Acide 2-oxy-3-acétylamino-1-phénylarsinique (419).

L'acide précédent est mis en suspension dans une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre à l'ébullition. On ajoute un excès d'anhydride acétique et un peu de noir animal. On agite et on filtre à chaud. Par refroidissement l'acide acétylaminé se sépare lentement en plaques allongées comme des fuseaux déchiquetés. Le sel de soude cristallise en longues aiguilles groupées en houppes. On l'obtient en dissolvant l'acide dans la quantité correspondante de soude $2n$ et en précipitant par l'alcool.

Acide 3-oxy-5-amino-1-phénylarsinique (455).

a) Dinitroanisol-1.3.5. — On part du dinitroanisol préparé suivant les indications de Lobry de Bruyn (7). On mélange 64 gr. de trinitrobenzène-1.3.5 à 800 cc. d'alcool méthylique anhydre (la dissolution n'est pas complète), et on ajoute peu à peu à ce mélange une solution de méthylate de soude préparée en dissolvant 7gr,3 de sodium par 75 gr. d'alcool méthylique, puis abandonner pendant deux jours à la glacière. Filtrer.

Concentrer les eaux-mères. Filtrer de nouveau pour séparer un premier précipité qui est en général suffisamment pur. Concentrer dans le vide. Le résidu, lavé à l'eau, est recristallisé dans l'acide nitrique concentré ordinaire (36°).

b) Dinitrophénol-1.3.5 (8). — Dinitroanisol, 10 gr.; acide sulfurique conc., 12. cc. Chauffer à reflux pendant 5 h. au bain d'huile, à 145° (ne pas dépasser cette température). Verser sur de l'eau glacée (150 cc. environ). Extraire à l'éther à plusieurs reprises. Chasser l'éther. Reprendre par de l'eau et de la soude. Filtrer. La solution filtrée est acidifiée par l'acide chlorhydrique au rouge Congo. Recristalliser le précipité dans l'eau. P. F. 124°. Rendement 6 gr.

c) Nitroacétylaminophénol-1.3.5. — Dinitrophénol-1.3.5, 9 gr. ; acide acétique, 27 cc. Verser dans cette solution un mélange de : $SnCl^2$, 35 gr.; HCl (22°), 60 cc., de façon que la température ne dépasse pas 39° (durée 3 à 4 h.). Chauffer ensuite 1/4 h. à 45°. On ajoute au mélange une solution contenant 65 gr. d'acétate de soude.

(7) Lobry de Bruyn, *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, t. 9. p. 208.
(8) Hantzsch. *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 341.

On laisse refroidir à 25° et on agite avec 30 gr. d'anhydride acétique. Le dérivé acétylé se sépare par refroidissement sous la forme de cristaux en navettes. F. 265°. Rendement 5 gr.

d) Nitroaminophénol-1.3.5. — Nitroacétylaminophénol, 10 gr. : HCl concentré, 170 cc. Faire bouillir à reflux pendant 1/4 h. Tout se dissout. On chasse HCl dans le vide. Le chlorhydrate de l'aminonitrophénol se précipite en belles aiguilles. On les reprend par de l'eau et on neutralise la solution avec de la soude. Le précipité est recristallisé dans l'eau. Aiguilles jaunes. F. 165°. Rendement 8 gr.

e) Acide 3-oxy-5-nitrophénylarsinique. — Nitroaminophénol, 50 gr.; eau, 200 cc.; HCl (7,6*n*), 140 cc. Diazoter à — 10° par 7 cc. d'une solution de nitrite de soude 5N. Laisser remonter la température jusqu'à + 25° et traiter par une solution de : arsénite de soude, 130 gr.; eau, 320 cc.; HCl (7,6*n*), 15 cc.; SO^4Cu, 20 cc. Chauffer progressivement au bain-marie d'abord à 40-50°, puis, peu à peu, jusqu'à 60°. On filtre. La réaction doit être fortement acide au Congo. Laisser refroidir la solution, la décolorer avec du noir animal et l'alcaliniser avec NaOH en présence de tournesol. Filtrer. Revenir à la neutralité par HCl. Concentrer. Reprendre par de l'acétone. Evaporer l'acétone. Dissoudre le résidu dans un peu d'eau contenant du carbonate de soude et précipiter par HCl.

On obtient de petits bâtonnets jaunes très bien cristallisés. Rendement, 7 gr.

f) Acide 3-oxy-5-aminophénylarsinique (455). — Acide 3-oxy-5-nitrophénylarsinique, 30 gr.; eau, 110 cc.; soude, 20 cc. On réduit avec une solution de : sulfate de fer, 270 gr.; eau, 300 cc., en ajoutant de temps en temps de la soude concentrée, en tout 228 cc. La réduction commence à froid et la température ne doit pas dépasser 35°. Filtrer et concentrer dans le vide en liqueur tout à fait neutre. Filtrer de nouveau avant la précipitation des sels minéraux.

Fines aig. assez solubles dans l'eau. Rendement 6 gr.

Acide 2-oxy-6-amino-phénylarsinique (459).

a) Benzoxazolone. — Dissoudre 220 gr. d'*o*-aminophénol dans 1000 cc. d'une lessive de soude contenant 200 cc. de soude concentrée (36° Bé). Refroidir par de la glace et ajouter peu à peu, en agitant constamment, 275 gr. de chlorocarbonate d'éthyle. Quand la réaction est terminée, on détruit l'excès de chlorocarbonate par un peu d'ammoniaque. On rend le mélange acide par HCl et on extrait à l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther est distillé dans le vide.

Le benzoxazolone passe à 230°/30 mm. Rendement 205 gr.

Il se fait au cours de la réaction une certaine quantité d'éthylbenzoxazolone qu'on sépare en traitant les cristaux de benzoxazolone par du benzène. Laver le benzène à la soude avant de distiller. L'éthyl-benzoxazolone distille à 184-185°.

b) Nitrobenzoxazolone. — On nitre 100 gr. de benzoxazolone par 400 cc. d'acide nitrique à 48° en opérant à la température de 0°, et en introduisant peu à peu la benzoxazolone dans l'acide nitrique.

Le dérivé nitré cristallise généralement à la fin de la réaction. On verse sur de la glace. On essore; on sèche au bain-marie. F. 241°. Rendement 128 gr.

c) Aminobenzoxazolone. — On traite une solution du nitrobenzoxazolone, 45 gr.; soude 2*n* 125 cc., par une solution de : hydrosulfite, 174 gr.; soude 2*n*, 875 cc. On opère la réduction aux environs de 25°. Abandonner au bain-marie jusqu'à dissolution. Filtrer. Ajouter 30 cc. d'acide acétique et la base cristallise par refroidissement. Comme elle se colore très rapidement à l'air, on la transforme en chlorhydrate en la dissolvant dans 300 cc. HCl 10 0/0 bouillant. Décolorer la solution avec du noir animal. Filtrer et dans le filtrat ajouter 250 cc. HCl concentré. Le chlorhydrate se précipite par refroidissement; l'essorer, le laver à l'acétone et le sécher dans le vide. Rendement 32 gr.

d) Acide benzoxazolone-arsinique (Voir Cassella et Benda, note 23). — Chlorhydrate d'aminobenzoxazolone : 37gr,5, eau : 187 cc., HCl (7,6 *n*) : 40 cc. Diazoter entre 5 et 10° (dissolution complète) par 66 cc. de nitrite de soude 5 *n*. Abandonner une heure. La température monte jusqu'à 12-15°. Décomposer à 25-30° par une solution de : arsénite, 109gr,5. eau, 127 cc., SO^4Cu, 5 cc.; ajouter immédiatement 225 cc. de soude 2 *n*. Abandonner 1/2 h. environ au bain-marie en agitant jusqu'à ce que la mousse soit tombée. Filtrer. Acidifier fortement au Congo. Ajouter du noir animal, à chaud, et filtrer rapidement. Le corps précipite (revenir à une plus faible acidité). Reprendre le noir par CO^3Na^2 2 *n* à chaud. Filtrer et précipiter par HCl. Rendement 27 gr.

Le sel de soude est assez peu soluble.

e) Nitration de l'acide benzoxazolone-arsinique. — Acide benzoxazolone arsinique, 6gr,2, acide sulfurique (66° B°). 31gr,5. Dissoudre par petites portions dans un mortier. Nitrer vers 10° par une solution de : SO^4H^2 (66°), 5cc,6, NO^3H (40°), 5cc,6. Abandonner une nuit. Précipiter par une assez forte quantité de glace. La précipitation commence au bout de quelques minutes mais dure assez longtemps et il faut laisser le mélange au moins 24 h. à la glacière. Rendements : 4gr,2.

f) Coupure de l'acide nitrobenzoxazolone-arsinique. — Acide nitrobenzoxazolone arsinique, 20 gr., SO^4H^2 20 *n*, 150 cc. Chauffer 3/4 h. à reflux, puis neutraliser avec NH^3 (au Congo) en présence de glace. Extraire à l'éther à plusieurs reprises. Chasser l'éther. Reprendre les cristaux par NaOH *n* et précipiter par l'acide acétique. Aig. rouges. Rendements : 3 gr.

g) Diazotation du 6-nitro-2-aminophénol. — Nitroaminophénol : 5gr,13, eau, 7cc,6, HCl (7,6 *n*), 12cc,3. Refroidir au-dessous de 0° et diazoter à cette température par 7 cc. de nitrite de soude. Laisser remonter la température pendant une heure environ puis décomposer à 50° par une solution de : arsénite, 13gr,3, eau, 33cc,3, SO^4Cu, 2 cc. Ajouter de la soude 2 *n* jusqu'à alcalinité au tournesol. Filtrer. Neutraliser au Congo. Filtrer de nouveau avec du noir animal. Evaporer jusqu'à siccité. Reprendre par l'acétone qu'on évapore ensuite. Dissoudre le résidu par une solution de carbonate de soude et précipiter par HCl jusqu'à franche acidité. Rendt : 1gr,3.

h) Acide oxyaminophénylarsinique-1.2.6 (459). Réduction de l'acide oxynitrophénylarsinique-1.2.6. Verser la solution de : acide oxynitrophénylarsinique, 23 cc., eau, 85 cc., soude 16 cc. dans une solution de : SO^4Fe, 215 gr., eau, 250 cc., puis ajouter NaOH, 180 cc. La réduction s'opère vers 30°. Le mélange s'échauffe. Agiter pendant 1/2 h, dans un flacon bien bouché. Filtrer. Acidifier. L'acide 2-oxy-6-aminophénylarsinique (459) se sépare très bien cristallisé. Rendements : 5 gr.

Acide 2-oxy-6-acétylamino-phénylarsinique (460).

L'acide aminé est émulsionné dans un peu d'eau et chauffé à l'ébullition en présence d'anhydride acétique. Décolorer la solution avec du noir animal. Filtrer. Après refroidissement l'acide cherché précipite sous forme de petits bâtonnets bien cristallisés.

Le sel de soude précipite en houpettes de fines aiguilles.

***

Nous donnons maintenant quelques renseignements sur les autres isomères déjà signalés dans les *Annales de l'Institut Pasteur* (9).

Acide 3-oxy-2-amino-1-phénylarsinique (218).

a) Bloquage de la fonction aminée de l'acide *m*-aminophénylarsinique par le chlorocarbonate d'éthyle.

b) Nitration de l'uréthane par le mélange sulfonitrique, ce qui fournit l'acide 2-nitro-3-uréthanephénylarsinique.

c) Saponification de l'uréthane par SO^4H^2 et obtention de l'acide 2-nitro-3-aminophénylarsinique (10).

On trouvera dans le brevet les conditions exactes des opérations ci-dessus. Les deux suivantes n'ayant jamais été décrites nous en donnons les détails opératoires :

d) Transformation de la fonction aminée en fonction oxy. Acide 2-nitro-3-aminophénylarsinique : 35 gr., lessive de soude, 200 cc., eau, 100 cc. Chauffer au bain-marie jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniaque (env. 5 h.).

e) Réduction de l'acide 2-nitro-3-oxyphénylarsinique.

Il est inutile d'isoler le dérivé nitré. La solution précédente est versée par petites portions dans une solution bouillante de : SO^4Fe, 320 gr., eau, 400 cc., en alternant avec 100 cc. de lessive de soude. Porter ensuite quelques minutes à l'ébullition et filtrer. L'acide 3-oxy-2-aminophénylarsinique précipite à la neutralité au rouge Congo sans qu'il soit nécessaire de concentrer la solution. Rendements : 21 gr. Il cristallise dans l'eau chaude en longues aig.

(9) *Ann. I. P.*, 1923, t. **37**, p. 551.
(10) M. L. B. - D. R. P. 256.343.

Acide 4-oxy-2-amino-1-phénylarsinique (258).

Cet acide n'avait pas encore été préparé. Nous ne décrirons en détail que les deux dernières étapes de sa préparation, le 3-nitro-4-aminophénol ayant été obtenu par le procédé de Hähle (11).

a) Diacétylation du chlorhydrate de *p*-aminophénol par l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude.

b) Nitration par l'acide nitrique fumant (48°).

c) Désacétylation par SO^4H^2 5 *n* et obtention du 3-nitro-4-aminophénol.

d) Diazotation et obtention de l'acide 4-oxy-2-nitrophénylarsinique : 3-nitro-4-aminophénol, 15gr,4, eau, 23 cc., HCl (7,6 *n*), 37 cc. Refroidir entre 0 et 5° et diazoter à cette température par 21 cc. de nitrite de soude 5 *n*. Laisser la température remonter jusqu'à 10° et verser dans une solution à 50° de : arsénite de soude, 40 gr., eau, 100 cc., solution de SO^4Cu saturé, 5 cc. La réaction doit être acide au tournesol et neutre au Congo. Abandonner sur le bain-marie jusqu'à disparition de la mousse. Filtrer. Refroidir. Acidifier franchement au Congo par HCl. L'acide 4-oxy-2-nitrophénylarsinique se sépare quand on abandonne la solution à la glacière. Il recristallise dans l'eau chaude sous deux formes différentes. Les rendements sont excellents.

e) Réduction donnant l'acide 4-oxy-2-aminophénylarsinique : Acide 4-oxy-2-nitrophénylarsinique, 70 gr., eau 250 cc., lessive de soude, 46 cc. Verser cette solution dans une solution bouillante de : sulfate ferreux cristallisé, 630 gr., eau, 700 cc., en alternant avec 530 cc. de lessive de soude. Laisser dix minutes au bain-marie bouillant. Filtrer. Refroidir au-dessous de 0°. Le sulfate de soude précipite. Filtrer. Neutraliser exactement au Congo par HCl. L'acide 4-oxy-2-aminophénylarsinique se sépare cristallisé.

Acide 5-oxy-2-amino-1-phénylarsinique (242).

a) Condensation de l'acide *m*-arsanilique avec l'acide oxalique au bain d'huile à 160°.

b) Nitration de l'acide *m*-oxalyl-arsanilique par le mélange sulfonitrique.

c) Saponification de la fonction oxalylée par HCl 2 *n* et obtention de l'acide 5-amino-2-nitrophénylarsinique.

d) Remplacement de la fonction aminée par une fonction oxy par chauffage avec de la lessive de soude (12). (On trouvera dans le brevet tous les détails des opérations ci-dessus.)

e) Réduction de l'acide 5-oxy-2-nitrophénylarsinique. Nous avons opéré dans les conditions décrites pour l'acide précédent (258).

(11) Hähle. *Journ. prakt. Chem.* (2), 1891, t. 43, p. 63.
(12) M. L. B. - D. R. P. 261.643.

Acide 4-oxy-3-amino-1-phénylarsinique (189) (13).

La réduction de l'acide 4-oxy-3-nitrophénylarsinique se fait exactement comme celle de l'acide nitré du 258.

Acide 6-oxy-3-amino-1-phénylarsinique (224).

a) Condensation de la *p*-nitraniline avec l'acide arsinique au bain d'huile à 200° pour obtenir l'acide 3-nitro-6-amino-1-phénylarsinique (14).

b) Transformation de la fonction aminée en fonction oxy par chauffage avec de la lessive de soude (15).

c) Mêmes conditions de réduction que pour le 258.

Acide 2-oxy-4-amino-1-phénylarsinique (269).

a) Acétylation ou formylation de la fonction aminée de l'*o*-aminophénol puis distillation, départ d'eau et formation du benzoxazol (16).

b) Nitration du benzoxazol par le mélange sulfonitrique; la nitration se fait en para par rapport à l'azote. Puis coupure du benzoxazol nitré par HCl 5 *n* et obtention du 3-nitro-6-amino-1-phénol (17).

c) Diazotation et traitement par l'arsénite de soude pour obtenir l'acide 2-oxy-4-nitro-1-phénylarsinique, suivie d'une réduction par le sulfate de fer et la soude (18).

Acide 3-oxy-4-amino-1-phénylarsinique (248).

a) Condensation de l'acide arsanilique avec l'acide oxalique (19).

b) Nitration par le mélange sulfonitrique puis coupure par SO^4H^2 dilué du groupe oxalyle pour avoir l'acide 3-nitro-4-amino-1-phéynlarsinique (20).

c) Diazotation. Copulation avec le β-naphtol et traitement à l'acétate de soude (21).

d) Obtention de l'arséno par l'hydrosulfite puis oxydation par H^2O^2 (22). Depuis le mémoire où nous l'avons signalé pour la pre-

(13) M. B. L. - D. R. P. 224.953. — Benda et Bertheim, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1657 et 1911, t. **44**, p. 3299. — Christiansen, *J. Am. Soc.*, t. **42**, n° 11, p. 2402.
(14) M. B. L. - D. R. P. 243.693. — E. P. 29.196, 1911. — Benda, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3294.
(15) Benda, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3294.
(16) *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 2051.
(17) D. R. P., 1905, 165.650.
(18) Bauer, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1579. — Bart, D. R. P. 280.264.
(19) M. L. B. - D. R. P., 206.037, 231.969.
(20) M. L. B. - D. R. P., 231.969, 232.879.
(21) M. B. L. - D. R. P. 243.648, 244.166.
(22) M. B. L. - D. R. P. 244.789, 244.790. — Benda, *D. ch. G.*, 1911 t. **44**, p. 3580.

TABLEAU I.

Acides	N°	Formules	D.T.	D.M.T.	D.C.	C.T.
3-Amino-4-oxyphénylarsinique....	189	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,040	0,035	0,007	5
2-Amino-3- — — ...	218	$C^6H^3(NH^2)_2(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	»	0,006-7	0,003	2,2
2-Amino-4- — — ...	258	$C^6H^3(NH^2)_2(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	»	0,028-30	0,028	1
2-Amino-5- — — ...	242	$C^6H^3(NH^2)_2(OH)_5(AsO^3H^2)_1$	0,035-40	0,020	0,010	2
3-Amino-6- — — ...	224	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_6(AsO^3H^2)_1$	»	0,008	0,005	1
4-Amino-3- — — ...	248	$C^6H^3(NH^2)_4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	+ de 0.035	0,030	0,015	2
4-Amino-2- — — ...	269	$C^6H^3(NH^2)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	»	0,015	0,002	8 (1)
3-Amino-2- — ...	416	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,008	0,004	0,001	1
5-Amino-3- — — ...	455	$C^6H^3(NH^2)_5(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	»	0,055	0,020	3
6-Amino-2- — — ...	459	$C^6H^3(NH^2)_6(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,020	0,018	0,018	1

(1) Par la voie buccale, le 269 agit encore mieux chez la souris; la dose active étant 0,002, la dose tolérée : 0,025; le coefficient thérapeutique est donc de 12,5, le plus élevé qui ait été observé jusqu'ici pour un médicament quelconque administré par cette voie.

mière fois, cet acide a été préparé par Benda à partir de l'acide benzoxazolone arsinique (23).

Dans le tableau I nous rassemblons les indications thérapeutiques relatives aux dix acides oxyaminés.

Dans la première colonne on trouve la dose toxique, c'est-à-dire la dose limite que supportent les animaux; dans la seconde, la dose maxima tolérée, celle qui ne provoque aucun symptôme d'empoisonnement; dans la troisième, la dose curative, et dans la quatrième, le rapport entre la dose curative et la dose tolérée.

On voit immédiatement que deux acides se détachent nettement des autres : c'est le 269 ou acide 4-amino-2-oxyphénylarsinique et le 189 ou 3-amino-4-oxyphénylarsinique (matière première du 606 et du Stovarsol).

Ce qu'il faut surtout mettre en lumière, c'est que le 269 n'agit presque pas sur la syphilis alors que sur cette maladie le 189 est le plus actif des acides arsenicaux connus. D'autre part, le 269 agit admirablement sur les trypanosomes par la voie buccale et — chose exceptionnelle — à des doses qui ne sont pas supérieures aux doses nécessaires pour les injections intramusculaires ou intraveineuses. C'est la première fois, croyons-nous, que l'on rencontre une substance agissant par la voie buccale sur la trypanosomiase animale à des doses aussi faibles, et cela légitime l'espoir que l'on pourra trouver un remède guérissant la maladie du sommeil sans injection, ce qui rendrait la prophylaxie de cette maladie beaucoup plus aisée.

Il était très intéressant d'étudier la manière dont varie l'indice chimiothérapeutique quand on bloque la fonction aminée. En général, l'influence du reste acide ne se fait nettement sentir que jusqu'au terme acétique; aussi ce n'est que dans des cas exceptionnels que nous avons préparé des séries homologues, c'est-à-dire les dérivés des acides butyrique, propionique, etc., et le plus souvent nous avons pris le reste acétylé comme type. Le reste formylé a une influence, tantôt favorable, tantôt défavorable et comme nous l'avons montré dans notre premier mémoire des *Annales de l'Institut Pasteur* (24), il communique à la molécule des propriétés généralement toxiques, sans que toutefois on puisse poser ce fait en règle générale.

Le tableau suivant (II) fournit les indications sur l'influence des restes acidylés.

Ce qui frappe immédiatement dans ce tableau, c'est l'exaltation de l'indice chimiothérapeutique dans le cas du 269, c'est-à-dire dans un cas où la fonction aminée se trouve en para relativement à la fonction arsenicale. L'indice chimiothérapeutique qui était de 8 a passé à 20. Il s'agit là d'un phénomène assez général dans la série des arsenicaux. L'acétylation de la fonction aminée en para exalte l'action trypanocide, et au contraire l'acétylation d'une fonction aminée placée en méta ou en ortho diminue ou même fait dispa-

(23) CASELLA, E. P. 24939 et brevet suisse 11382 et E. P. 24968 et brevet suisse 11282.

(24) *Loc. cit.*

TABLEAU II.

Influence des restes acidylés.

Acides	N°	Formules	D.T.	D.M.T.	D.C.	C.T.
Dérivés de l'acide-3-amino-4-oxyphénylarsinique....	189	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,040	0,035	0,007	5
3-Formylamino-4-oxyphénylarsinique............	257	$C^6H^3(NHCOH)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,030	0,010	act. pass.	0
3-Acétylamino-4-oxyphénylarsinique...............	190	$C^6H^3(NHCOCH^3)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,040	0,030	lég. actif	0
Uréthanes: 3-Méthylcarbamino-4-oxyphénylarsinique	349	$C^6H^3(NHCO^2CH^3)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,015	0,008	lég. actif	0
Uréthanes: 3-Ethylcarbamino-4-oxyphénylarsinique .	284	$C^6H^3(NHCO^2C^2H^5)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,005	»	0	0
3-Diméthylglycylamino-4-oxyphénylarsinique	415	$C^6H^3[NHCOCH^2N(CH^3)^2]_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,060	0,050	0,035	2
3-Acétyllactylamino-4-oxyphénylarsinique....... .	192	$C^6H^3[NH.CO.CH(O.CO.CH^3)CH^3]_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$				
		S. cut.	0,040	0,030	0,010	3
		Per os.	0,200	0,160	0,020	8
3-Ethoxy-acétylamino-4-oxyphénylarsinique......	421	$C^6H^3(NHCOCH^2OC^2H^5)_3(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	0,013	0,012	lég. actif	0
3-glycineamine-(fermé)-4-oxyphenylarsinique......	350	$C^6H^3(NHCH^2CO.O)_{3-4}(AsO^2H^2)_1$	0,040	0,040	lég. actif	0

TABLEAU II *(suite).*

Acides	N°	Formules	D.T.	D.M.T.	D.C.	C.T.
Dérivé de l'acide-2-amino-3-oxyphénylarsinique....	218	$C^6H^3(NH^2)_2(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	»	0,006-0,007	0,003	2
2-Acétylamino-3-oxyphénylarsinique...............	219	$C^6H^3(NHCOCH^3)_2(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	0,020	»	pas d'act.	0
Dérivé de l'acide-2-amino-4-oxyphénylarsinique ...	258	$C^6H^3(NH^2)_2(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	»	0,028-0,030	0,028	1
2-Acétylamino-4-oxyphénylarsinique	260	$C^6H^3(NHCOCH^3(_2(OH)_4(AsO^3H^2)_1$	+ de 0,050	»	pas d'act.	0
Dérivé de l'acide-3-amino-6-oxyphénylarsinique....	224	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_6(AsO^3H^2)_1$	»	0,008	0,005	1
3-Acétylamino-4-oxyphénylarsinique	246	$C^6H^3(NHCOCH^3)_3(OH)_6(AsO^3H^2)_1$	0,030	»	pas d'act.	0
Dérivé de l'acide-4-amino-3-oxyphénylarsinique....	248	$C^6H^3(NH^2)_4(OH)_3(AsO^3H^2)_1$	+ de 0,035	0,030	0,015	2
4-acétylamino-3-oxyphénylarsinique...............	252	$C^6H^3(NHCOCH^3)_4(OH)_3)AsO^3H^2)_1$	»	0,035	0,015 à 0,020	2
Dérivés de l'acide-4-amino-2-oxyphénylarsinique ...	269	$C^6H^3(NH^2)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,020	0,015	0,002	8
4-Formylamino-2-oxyphényl-arsinique............	417	$C^6H^3(NHCOH)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$ { s. cut.	0,025	0,015	0,003	5
		{ p. os..........	0,150	0,100	0,006	16

TABLEAU II *(suite)*.

Acides	N°	Formules	D.T.	D.M.T.	D.C.	C.T.
4-Acétylamino-2-oxyphénylarsinique	270	$C^6H^3(NHCOCH^3)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,035	0,020	0,001	20
4-Propionylamino-2-oxyphénylarsinique	438	$C^6H^3(NHCOCH^2CH^3)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,030	0,015	0,001	15
4-Ethylcarbamino-2-oxyphénylarsinique	418	$C^6H^3(NHCO^2C^2H^5)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$ s. cut.	0,007	0,003	0,002	1
		p. os	0,040	0,030	0,010	3
4-Acétyllactylamino-2-oxyphénylarsinique	437	$C^6H^3[NHCO.CH(OCOCH^3)CH^3]_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,025	0,025	0,003	8
4-Phénylglycineamide-2-oxyphénylarsinique (tryparsamide du 270).	439	$C^6H^3(NHCH^2CONH^2)_4(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,030	0,020	0,010	2
Dérivés de l'acide-3-amino-2-oxyphénylarsinique	446	$C^6H^3(NH^2)_3(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,008	0,004	0,004	1
3-Acétylamino-2-oxyphénylarsinique	419	$C^6H^3(NHCOCH^3)_3(OH)_2(AsO^3H^2)_1$ s. cut.	0,010	0,005	0,005	1
		p. os	»	0,040	0,020	2
Dérivé de l'acide-6-amino-2-oxyphénylarsinique	459	$C^6H^3(NH^2)_6(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,020	0,018	0,018	1
6-Acétylamino-2-oxyphénylarsinique	460	$C^6H^3(NHCOCH^3)_6(OH)_2(AsO^3H^2)_1$	0,060	0,050	pas d'act.	0

raître complètement cette action tryponocide. C'est le cas. en particulier du 189 dont le dérivé acétylé (Stovarsol) si actif contre les spirochètes est dépourvu de toute action sur les trypanosomes.

Le tableau précédent (II) suggère encore quelques observations. Alors que l'introduction dans l'atoxyl d'un reste glycinamidé $CH^2.CONH^2$ (tryparsamide) diminue l'action toxique de l'atoxyl et augmente son pouvoir trypanocide, dans le cas du 269 c'est tout le contraire qui a lieu.

Comme on le verra par l'exemple du 269, la nature du reste acidylé joue un rôle considérable. Ainsi l'uréthane du 269 (418) n'agit presque plus par voie sous-cutanée; le dérivé formylé est inférieur au dérivé acétylé par la voie sous-cutanée et lui est supérieur par voie gastrique, cela tient à ce qu'il est moins stable que le dérivé acétylé et que par la voie gastrique l'acide libre ou 269 est plus actif que par la voie sous-cutanée. Ce n'est pas là une règle absolue car dans la série du Stovarsol l'acide libre ou 189 est moins actif par la voie buccale que son dérivé acétylé, du moins dans la syphilis des lapins.

En résumé l'étude des rapports entre l'action thérapeutique des acides arsiniques aromatiques et leur constitution est pleine de contradictions et il faudrait un nombre considérable d'observations pour pouvoir donner quelques règles précises. Mais déjà nous pouvons constater que les propriétés thérapeutiques ne sont dévolues qu'à un assez petit nombre de substances possédant presque toujours des fonctions dans la même position.

(Institut Pasteur, Laboratoire de Chimie thérapeutique.)

N° 53. — Sur une nouvelle transposition moléculaire dans la série des acides et naphtylamine-sulfoniques; par MM. A. WAHL et G. VERMEYLEN.

(25.2.1927.)

Les transpositions moléculaires parmi les dérivés de la naphtaline ont été fréquemment observées. Les acides mono- ou polysulfonés du carbure ainsi que ceux des naphtylamines et des naphtols offrent de nombreux exemples de migration du groupement sulfonique.

Ces réactions ont d'ailleurs été longuement étudiées, par suite du grand intérêt qu'elles présentent dans la fabrication des dérivés de la naphtaline qui constituent les produits intermédiaires les plus importants dans l'industrie des matières colorantes. Aussi pouvait-il paraître assez improbable qu'on put encore trouver à glaner dans un domaine aussi parfaitement défriché. On savait, en effet, d'après les travaux d'Erdmann (1) que la sulfonation de l'α-naphtylamine — pour ne citer que celle-ci — fournit d'abord l'acide naphtylamine-sulfonique-1.4 ou acide naphtionique. Mais en

(1) Erdmann, *Ann. chem.*, 1893, t. 275, p. 192.

prolongeant la durée de la réaction, l'acide naphtionique dont la grande insolubilité dans l'eau est un caractère distinctif disparaît peu à peu et il est remplacé par son isomère l'acide naphtylamine-sulfonique-1.5. Si la durée augmente davantage cet acide disparaît à son tour et fait place à une proportion de plus en plus grande d'acide naphtylamine-sulfonique-1.6 qui paraît être, par conséquent, la forme la plus stable.

La suite de ces transformations est représentée par les formules :

NH^2 / SO^3H → NH^2 / SO^3H → NH^2 / SO^3H

Erdmann explique cette migration du groupe SO^3H par une série d'hydrolyses et de resulfonations successives.

Il est également connu que l'acide naphtionique subit une curieuse isomérisation quand on chauffe ses sels alcalins vers 200–250°, et plus facilement en les chauffant au sein de la naphtaline fondue (2). Le groupe sulfonique émigre de la position 4 dans la position 2 :

NH^2 / SO^3H → NH^2 / SO^3H

Nous avons eu l'occasion d'observer un nouveau cas d'isomérisation qui paraît avoir échappé jusqu'ici aux divers auteurs, ou qui, en tous cas, n'a pas encore été signalé.

Si l'on chauffe de l'acide naphtylamine-sulfonique-1.8 avec de l'acide sulfurique concentré, à la température du B.-M. pendant plusieurs heures, il semble qu'aucune réaction ne soit intervenue. En versant le produit sur la glace, on retrouve un précipité peu coloré qui présente le même caractère que le produit primitif, à savoir une très faible solubilité dans l'eau. Suivant les conditions expérimentales, c'est-à-dire, suivant la concentration sulfurique du milieu, suivant les proportions relatives d'acide naphtylamine-sulfonique-1.8 et d'acide sulfurique, et suivant la température et la durée de chauffe, on retrouve plus ou moins de ce produit insoluble dans l'eau tandis que dans les eaux-mères on peut caractériser plus ou moins d'acide naphtylamine-sulfonique-1.4.8 qui est le produit normal de la sulfonation de l'acide 1.8 :

(2) CHEM. FABRIK GRÜNAU DRP 56563, *Friedlander*, t. 2, p. 269. — ERDMANN, *Ann. chem.*, 1893, t. 275, p. 225. — KALCHER, *Ann. chem.*, 1916, t. **414**, p. 244.

$SO^3H\ NH^2$ → $SO^3H\ NH^2$, SO^3H → $SO^2—N$, $—SO^3H$, SO^3H

Avec des acides sulfuriques très concentrés la sulfonation peut aller jusqu'à l'acide trisulfonique dont la sultame est facile à caractériser par sa fluorescence en milieu alcalin.

Commo, lorsqu'on ne trouvait que de faibles quantités d'acide disulfonique on régénérait beaucoup de produit insoluble, nous avions conclu, au début, que ce dernier était resté inaltéré pendant ce traitement.

C'est seulement après un examen plus attentif du produit ainsi régénéré que nous avons acquis la certitude de sa non identité avec le produit primitif. Nous avons alors fait quelques essais pour trouver les conditions les plus favorables à sa formation.

Pour cela 100 gr. d'acide naphtylamine-sulfonique-1.8, purifié par l'intermédiaire de son sel de K, plusieurs fois recristallisé, puis, complètement desséché (il renferme en effet $1H^2O$) et finement broyé, ont été chauffés dans un ballon tubulé avec agitateur, dans des conditions variées indiquées par le tableau suivant. La réaction terminée on versait le mélange sur une fois et demi son poids de glace et après repos d'une nuit le produit était essoré, lavé à l'eau chaude et séché dans le vide sulfurique.

Acide sulfurique		Tempé-rature	Durée	Acide récupéré	Remarques
Quantité	Concentrations				
800 gr	100 % H^2SO^4	100°	3h1/2	27 gr	Les eaux mères renferment de l'acide 1.4 8.
800	100 —	100	6	30	Les eaux mères renferment de l'acide 1.4.8.
800	100 —	100	16	0	Il y a de l'acide 1.4.8 et de la sultame disulfo.
400	100 —	100	3 1/2	57	Après 24 h., il se dépose de l'acide 1.4.8.
400	100 —	100	6	42	Après 48 h., il se dépose de l'acide 1.4 8.
400	97.7 —	90	18	100	Le produit retenait H^2SO^4.
500	93.5 —	90	30	89	
550	93.5 —	73	17	100	C'est du produit primitif en majeure partie.
550	93.5 —	89	24	92	

Les conditions du dernier essai ont été finalement celles que nous avons retenues.

Propriétés de l'acide de transformation. — Si la faible solubilité de cet acide dans l'eau pouvait permettre de le confondre à première vue avec l'acide naphtylamine-sulfonique-1.8 primitif, d'autres caractères devaient au contraire l'en différencier nettement.

C'est ainsi que contrairement à l'acide 1.8, le nouvel acide fournit avec le carbonate de soude à 10 0/0, un sel suffisamment soluble pour s'y dissoudre à froid alors que le sel de l'acide 1.8 est très peu soluble. D'autre part le nouvel acide fournit bien comme l'acide naphtylamine-sulfonique-1.8, un dérivé diazoïque jaune peu soluble mais tandis que la diazo-naphtaline-sulfonique-1.8, se transforme intégralement, par chauffage dans l'eau bouillante en naphtosulfone cristallisée et insoluble :

$SO^3-N=N$ → SO^2-O

le diazoïque de notre acide se décompose en libérant son azote sans toutefois donner trace de sultone. Enfin l'acide 1.8 donne quand il est copulé avec la diazoparanitraniline en milieu acétique un colorant rouge violet parfaitement insoluble, alors que l'acide de transformation donne, dans ces conditions, un colorant soluble.

Cette dernière réaction nous avait fait supposer que nous avions affaire à un acide disulfonique différent. Toutefois, l'acide 1.4.8 auquel on aurait pu s'attendre possède une solubilité dans l'eau beaucoup plus grande. On a donc soumis à l'analyse l'acide et son sel de sodium.

Analyse. — 0gr,2370 d'acide ont donné 0gr,2440 de $BaSO^4$ d'où trouvé S = 14,13. — Calculé pour $C^{10}H^8N(SO^3H)$: S = 14,36.

Analyse. — 0gr,2101 d'acide ont donné : N = 0,1401 d'où trouvé 6,40 0/0. — Calculé pour $C^{10}H^8N(SO^3H)$: N = 6,28.

Le sel de sodium recristallisé plusieurs fois dans l'eau, se présente sous forme de feuillets en losanges teintés de rose. Le produit desséché dans le vide à 130° a donné :

Analyse. — 0gr,1724 sel de soude ont donné 0gr,0494 Na^2SO^4 d'où trouvé Na = 9,28. — Calculé pour $C^{10}H^8N(SO^3Na)$: Na = 9,40.

La conclusion à titrer de ces analyses c'est qu'il s'agit d'un acide naphtylamine mono-sulfonique. Comme il diffère de l'acide 1.8 primitif c'est que nécessairement celui-ci a subi une transposition moléculaire provenant de la migration du groupement SO^3H.

Il restait à savoir dans quelle position ce groupe sulfonique était venu se fixer. Or, tous les acides sulfoniques dérivés de l'α-naphtylamine sont connus, mais la description d'un certain nombre d'entre eux n'est pas suffisamment nette pour pouvoir servir de point de

repère pour une caractérisation. Comme d'autre part, ces composés ne possèdent pas de constantes physiques il nous a fallu transformer notre acide sulfonique en dérivés immédiats pouvant être identifiés d'une manière certaine.

La méthode classique, employée par Amstrong et Wynne et par Erdmann pour l'établissement de la constitution des dérivés de la naphtaline consiste dans leur transformation en chloronaphtaline. C'est aussi celle à laquelle nous nous sommes adressés en premier.

Chloronaphtaline. — Erdmann a indiqué que le meilleur procédé pour transformer un acide naphtylamine-sulfonique en la chloronaphtaline correspondante, consiste à en préparer d'abord le dérivé diazoïque et à chauffer celui-ci avec un mélange d'oxychlorure et de perchlorure de phosphore.

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}N=N\\SO^{3}\end{cases} \xrightarrow{POCl^{3}+PCl^{5}} C^{10}H^{6}\begin{cases}Cl\\SO^{2}Cl\end{cases} \rightarrow C^{10}H^{6}Cl^{2}$$

Par suite de l'insolubilité de l'acide considéré il fut diazoté de la manière suivante. On met dans un vase à précipiter de l'eau glacée additionnée de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à la diazotation, puis on introduit dans ce liquide au moyen de deux entonnoirs à robinet simultanément une solution du sel sodique de l'acide et une quantité correspondante de nitrite de soude sous forme de solution à 10 0/0, on laisse d'abord tomber quelques gouttes de nitrite et on s'arrange pour qu'il y en ait toujours un léger excès, visible au papier iodo-amidonné. La température étant maintenue au-dessous de + 10°. On agite encore pendant quelque temps, laisse déposer, décante et essore le précipité jaune clair du diazoïque qui est pratiquement insoluble dans l'eau. Le précipité desséché dans le vide sulfurique, à basse température est chauffé avec un mélange de 2 parties de $POCl^3$ et de 2 p. de PCl^5, d'abord doucement et, quand le dégagement d'azote s'est ralenti, on élève la température à 140° qu'on maintient pendant 6 à 8 heures.

A ce moment on distille l'oxychlorure de phosphore et l'excès de perchlorure, de préférence dans le vide, puis en élevant la température il passe la chloronaphtaline. Celle-ci est lavée à l'eau, à la soude diluée et enfin avec de l'alcool étendu, finalement on fait cristalliser plusieurs fois dans l'acide acétique. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses fondant à 66°,5.

Or, parmi les dichloronaphtalines, c'est l'isomère 1.4 dont le point de fusion est le plus approché puisque Erdmann (3) indique 67-68°, Clève (4) 67° et Atterberg (5) 68°.

Les autres isomères immédiatement voisins 1,3 et 1,7 fondant respectivement à 61 et 62° il était dès lors à peu près établi que nous avons affaire à de l'acide naphtionique.

Devant ce résultat surprenant, nous avons repris l'examen du sel

(3) ERDMANN, *Ann. chem.*, t. 245, p. 251.
(4) CLÈVE, *Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 242.
(5) ATTERBERG, *Bull. Soc. chim.*, t. 26, p. 561.

de soude de notre acide car le naphtionate de soude est caractérisé d'une part par sa grande tendance à la cristallisation en prismes rhombiques qui, d'autre part, renferment $4H^2O$. Seul le sel sodique de l'acide naphtylamine-sulfonique-1.6 renferme également $4H^2O$, mais la dichloronaphtaline qui en dérive fond à 48° ce qui exclut sa présence

Nous avons donc soumis le sel de soude de notre acide à une série de recristallisations qui nous ont fourni la plupart du temps des feuillets minces en forme de losanges, qui ne semblaient avoir aucun rapport avec les beaux cristaux si caractéristiques du naphtionate. Mais ce fait a déjà frappé Witt (6) qui signale, en effet, que le naphtionate de soude cristallise sous deux apparences différentes. En laissant cristalliser lentement, des solutions pas trop concentrées de notre sel, nous avons pu l'obtenir sous sa forme habituelle.

Les cristaux, quelle que soit leur forme, séchés à l'air ont donné le résultat suivant :

Analyse. — $0^{gr},9285$ séchés à 140° dans le vide ont perdu $0^{gr},2100$ d'où H^2O 0/0 = 22,61. — Calculé pour $C^{10}H^8N(SO^3Na) + 4H^2O$: H^2O 0/0 = 22,70

Cette détermination confirme qu'il s'agit bien d'acide naphtylamine-sulfonique-1.4.

Nous n'avons cependant pas cru devoir nous en tenir là et nous avons cherché à établir la constitution de cet acide par un ensemble de preuves encore plus convaincantes.

Dinitronaphtol. — L'acide naphtionique peut être aisément transformé en dinitronaphtol quand on chauffe son dérivé diazoïque au sein d'acide nitrique étendu :

N=N — SO³ → OH, NO², NO²

C'est par ce moyen qu'Erdmann (7) a décelé la présence d'acide naphtionique dans l'acide naphtylamine-sulfonique-1.5. Le diazoïque préparé comme il a été dit plus haut, est introduit par petites portions dans un mélange de 1 vol. d'acide nitrique à 40° et de 4 volumes d'eau. On chauffe ensuite à 60° le dégagement d'azote se poursuit régulièrement et quand celui-ci se calme on élève la température sans atteindre l'ébullition. Il se dépose des cristaux jaunes dont la quantité augmente en refroidissant ; on essore, lave à l'eau puis on les fait cristalliser dans l'alcool. On obtient de longues aiguilles jaunes fondant à 137°, qui constituent du dinitronaphtol-1.2.4. Il fut d'ailleurs identifié avec le produit préparé au départ d'acide naphtionique.

(6) WITT, *D. ch. G.*, t. 19, p. 55.
(7) ERDMANN, *Ann. chem.*, t. 275, p. 202.

Acide naphtoquinone-sulfonique. — L'acide naphtoquinone-sulfonique :

O, =O, SO^3H

qu'on peut aisément identifier est obtenu très facilement au départ d'acide naphtonique par la série des réactions suivantes. Le diazoïque est décomposé par l'eau puis l'acide naphtolsulfonique correspondant dont on obtient ainsi la solution, est traité par l'acide nitreux; l'acide nitroso-naphtolsulfonique est réduit puis finalement l'acide amino-naphtolsulfonique est transformé en acide naphtoquinone-sulfo. par oxydation nitrique. Ces transformations sont illustrées par le schéma suivant :

NH^2, SO^3H → OH, SO^3H → OH, —NO, SO^3H →

OH, NH^2, SO^3H → O, =O, SO^3H

Pour réaliser ces réactions, on a projeté par petites portions 25 gr. de diazoïque préalablement empâté avec un peu d'eau, dans le mélange de 60 gr. H^2SO^4 concentré commercial (à 93 0/0 environ) et de 240 cc. d'eau, préalablement chauffé à l'ébullition. Quand la décomposition fut terminée, on a éliminé l'acide sulfurique en saturant par un lait de chaux, le sulfate de calcium essoré est lavé à l'eau bouillante et les eaux de lavage ajoutées au premier filtrat. Le tout fut évaporé à un petit volume. Le sel de calcium transformé en sel de potassium par addition de la quantité juste nécessaire de carbonate de potassium et après filtration de $CaCO^3$, le liquide fut évaporé à sec. Rendement : 23 gr. Ce sel mis en solution acidifié par de l'acide chlorhydrique fut additionné lentement d'une solution de nitrite de sodium. Le liquide jaune se prend en masse de cristaux peu solubles qui, essorés et recristallisés dans l'eau, forment des feuillets jaunes. Ils donnent avec le sulfate ferreux une coloration verte caractéristique du nitroso-naphtolsulfonique :

$$OH : NO : SO^3H = 1.2.4$$

En réduisant ce produit en milieu chlorhydrique assez concentré; par le chlorure stanneux à chaud, il se dépose l'acide amino-naphtol-sulfonique décrit par Witt (8). Cet acide purifié par recristallisation a été oxydé en le projetant par petites portions dans 1 fois 1/2 son poids d'acide nitrique à 20 0/0 modérément chauffé. Il ne tarde pas à se déposer un précipité cristallisé, jaune, qui est essoré, redissous dans l'eau et précipité par addition de KCl; il forme alors de belles aiguilles jaune d'or.

Böniger a montré (9) que l'acide naphtoquinone-1.2-sulfonique-4 réagit instantanément avec les amines primaires pour donner les dérivés arhyliminés de l'oxy-naphtoquinone avec élimination du groupe sulfonique. Ainsi, avec l'aniline on obtient l'oxy-2-phénylamino-4-naphtoquinone-1.4 :

$$\text{(O, =O, } SO^3H\text{)} + C^6H^5\text{-}NH^2 = \text{(O, –OH, N–}C^6H^5\text{)} + SO^2 + H^2O$$

Seul l'acide sulfonique dans lequel SO^3H est en position 4, est susceptible de fournir cette réaction? Les isomères peuvent évidemment fixer les amines primaires comme les fait la naphtoquinone elle-même mais dans ce cas le groupe sulfonique resterait dans la molécule. Or, le produit que nous avons obtenu réagit instantanément avec l'aniline pour donner un précipité rouge brique cristallisé qui présente tous les caractères du dérivé phénryliminé attendu. Comme celui-ci est exempt de soufre, il en résulte que le produit qui nous a servi de point de départ portait le groupe SO^3H en position 4 et était bien l'acide naphtionique.

Examen cristallographique. — Nous avons signalé que le sel sodique de notre acide cristallisait tantôt en feuillets, tantôt en gros rhomboèdres et sous cette dernière forme, lorsque la cristallisation était lente. On peut d'ailleurs transformer l'une des formes dans l'autre.

M. le Professeur Mauguin a bien voulu se charger d'effectuer des mesures sur des cristaux bien formés. Nous sommes heureux de trouver l'occasion ici de lui en exprimer nos chaleureux remercie-ments.

Voici les conclusions auxquelles ce savant cristallographe est arrivé :

« J'ai examiné les cristaux que vous avez bien voulus me confier et les ai trouvés en tous points semblables au sel de sodium de l'acide naphtylamine-sulfonique-4. Ils sont monocliniques comme lui, présentent les mêmes faces $00\bar{1}$, 110, $\bar{1}11$ avec aplatissement

(8) WITT, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3163.
(9) BÖNIGER, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 23.

suivant 001. Les angles sont les mêmes ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

Angles	Dufet	Grünling	Schmidt	Piria	Crist. examinés
110 : 1$\bar{1}$0	79°5′	79°6′	79°3′ 1/2	»	79°9′
001 : 110	83,19′	83,17′	83,21′	83°26′	83,23′
001 : $\bar{1}$11	60,59	61,8′	»	61,4′	61,5′

Observés en lumière convergente au travers de la face 001 ils présentent comme les cristaux de naphtionate de sodium, le pôle d'un axe optique (axe compris dans l'angle obtus XOZ) visible au même point du champ du microscope, plan des axes optiques OIO positive.

L'identité des deux substances ne me paraît pas douteuse.

Colorants dérivés. — Nous avons finalement comparé quelques colorants dérivés de l'acide naphtionique avec ceux préparés au départ de notre acide.

C'est ainsi que ce dernier copulé avec la tétrazobenzidine et avec la tétrazotolidine a fourni des colorants identiques respectivement avec le Rouge Congo et avec la Benzopurpurine 4B. Le dérivé diazoïque de notre acide a donné par copulation avec l'acide NW un colorant identique avec le Nacarat.

Conclusions. — Il résulte de cet ensemble de réactions que l'acide naphtylamine-sulfonique-1.8 est isomérisé par chauffage prolongé avec l'acide sulfurique concentré à la température de 90° en acide naphtionique par suite de la migration du groupe sulfonique de la position 8 en la position 4.

Mécanisme de la réaction. — On peut se demander quel est le mécanisme de cette transformation. Erdmann a expliqué l'isomérisation de l'acide 1.4 en acides 1.5 et 1.6 de la manière suivante.

La sulfonation de l'α-naphtylamine fournit en quantité largement prépondérante l'acide 1.4 mais accompagné sans doute d'une faible proportion d'acide 1.5 et peut-être d'acide 1.6. Mais en même temps que se forme l'acide naphtionique-1.4, une partie de celui-ci subit une hydrolyse de telle sorte qu'il s'établit un équilibre :

$$C^{10}H^7{-}NH^2 + H^2SO^4 \rightleftarrows H^2O + C^{10}H^6\begin{cases}NH^2\\SO^3H\end{cases}$$

Mais une partie de cet acide monosulfonique se sulfone à son tour, la proportion d'eau augmente, ce qui déplace l'équilibre vers la gauche. On constate en effet que la quantité de naphtylamine libre augmente avec la durée de réaction. Pendant cette série d'hydrolyses et de sulfonations successives la naphtylamine fournit à

chaque fois de l'acide 1.4 et de petites quantités d'acides 1.5 et 1.6. Mais comme l'acide 1.5 s'hydrolyse difficilement et l'acide 1.6 encore plus difficilement on comprend que leur proportion ira en croissant pendant que celle de l'acide 1.4 ira en diminuant.

Pour apporter un appui à cette manière de voir, Erdmann a examiné l'hydrolyse des acides précédents, et a trouvé qualitativement car il n'a fait aucune expérience quantitative que la vitesse d'hydrolyse se fait dans la manière suivante :

Acide 1.4 > acide 1.5 > acide 1.6

L'isomérisation que nous venons de constater dans le cas de l'acide 1.8 pourrait également s'expliquer par l'hydrolyse de cet acide en naphtylamine laquelle, fournirait par resulfonation immédiate l'acide 1.4 qui est précisément celui qui prend généralement naissance.

Mais pour que cette explication fut vraisemblable il faudrait évidemment que l'acide 1.8 fut plus facilement hydrolysable que l'acide 1.4 ou plus exactement que la vitesse d'hydrolyse soit plus grande dans le premier cas que dans le second. Pour nous en rendre compte, nous avons chauffé 0,5 d'acide naphtylamine-sulfonique-1.8 et 1.4 avec 5 cc. d'un acide sulfurique à 70 0/0, en tubes scellés dans une étuve à 143° pendant une 1/2 heure. Les tubes étaient maintenus en agitation constante. Après refroidissement on a versé sur 50 gr. de glace, alcalinisé avec l'ammoniaque et épuisé le liquide par agitation avec l'éther. Ce dernier a dissous l'α-naphtylamine mise en liberté, la base extraite par agitation avec HCl étendu a été titrée au nitrite en même temps que l'acide sulfonique non hydrolysé resté dans la solution primitive.

On a trouvé :

	Hydrolyse 0/0	Inaltéré 0/0
Acide 1.4	43	56
Acide 1.8	65	34.5

Ces chiffres montrent très nettement que la vitesse d'hydrolyse de l'acide 1.8 est bien supérieure à celle de l'acide 1.4. Il est donc désormais acquis que les vitesses sont ordonnées de la manière suivante :

Acide 1.8 > acide 1.4 > acide 1.5 > acide 1.6

et ceci donne l'explication de la transformation isomérique de l'acide 1.8 en acide 1.4 que nous avons observée.

Pour terminer, nous ferons remarquer que, si cette isomérisation est intéressante au point de vue scientifique, elle ne peut avoir aucun intérêt industriel puisque l'acide naphtionique s'obtient directement au départ de l'α-naphtylamine, avec une extrême facilité.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint Denis.)

N° 54. — Contribution à l'étude de la cholestérine (2e mémoire); E. MONTIGNIE.

(1.2.1927.)

Certains savants essayent de rattacher la cholestérine aux acides résiniques, d'autres aux saponines. C'est ainsi que O. Aschan, (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 867-887; 5.1921) admet une certaine parenté de la cholestérine avec les acides résiniques parce que ces composés donnent des réactions de coloration identiques. Nous avons en effet pour ces 3 catégories de corps les réactions suivantes :

	Cholestérine	Saponines	Acides résiniques
Réaction de Libermann.	positive	positive	positive
Réaction de Tschugaeff.	positive	positive	positive
SO^4H^2 conc. froid.......	colorat. rouge	colorat. rouge	colorat. rouge
Réaction de Schiff : évaporation avec NO^3H et reprise par NH^3.	colorat. jaune puis rouge	colorat. jaune puis rouge	colorat. jaune puis rouge
Acide trichloracétique fondant.	colorat. rouge groseille	colorat. rouge brun	colorat. rouge brun

Si nous examinons les réactions d'oxydation et d'hydrogénation de ces 3 séries de composés, il semblerait aussi que ces corps ont une certaine parenté, d'autant plus que A. van der Haar (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 1054, 1056; 1922) indique que la distillation des saponines, cholestérines, phytostérines sur la poudre de zinc conduit à un mélange de sesquiterpènes donnant la réaction de Libermann.

L'oxydation par l'acide azotique concentré donne :

Pour la cholestérine : de l'octane, de la méthylhepténone, les acides succinique et méthylsuccinique.

Pour les saponines : l'acide diméthylsuccinique assymétrique.

Pour les acides abiétiques : l'acide trimellitique, l'acide $C^{11}H^{16}O^{6}$, l'acide succinique.

L'oxydation chromique poussée à fond (24 atomes d'O) donne :

Pour la cholestérine : un acide monocarbonique.

Pour les saponines : un acide monocarbonique β-cétonique.

L'hydrogénation en présence de noir de platine :

Pour la cholestérine : conduit à la dihydrocholestérine par fixation de 2 H.

Pour l'acide abiétique : à une fixation de 2H, puis de 4H, à cause de la double liaison contenue dans ce composé.

Qu'est-ce à dire de cet essai de rattachement de la cholestérine à ces séries de composés ?

1° Les réactions de coloration invoquées par O. Aschan ne sont pas suffisantes pour permettre de rattacher la cholestérine aux composés indiqués parce que ces réactions peuvent se produire avec d'autres corps qui n'ont aucune parenté avec ces derniers.

2° Le rapprochement des effets d'oxydation et d'hydrogénation ne sont pas plus caractéristiques.

Si nous obtenons d'une part les acides succinique et méthylsuccinique par NO^3H, d'autre part un acide monocarbonique par l'oxydation chromique, cela provient uniquement de l'oxydation de la chaîne latérale de ces composés sous l'influence des réactifs.

Nous estimons qu'il serait prématuré de conclure à la parenté de ces divers composes. Ce qui nous éloigne davantage de cette conception, ce sont les réactions de déshydruration que nous avons essayé de pratiquer sur la cholestérine :

1° Au moyen du soufre,

2° Au moyen de l'iode.

Nous savons que la déshydruration de l'acide abiétique conduit à un composé bien défini, le rétène, F. 97-98°, donnant un picrate F. 124°, ce qui permet de le rattacher au groupe du phénanthrène. Pour la cholestérine, il n'en est rien.

Voici comment nous avons opéré :

1 *Action du soufre.*

La cholestérine est chauffée à 200° pendant 1/2 heure avec son poids de soufre Il se dégage beaucoup de H^2S et du mercaptan CH SH. Comme résidu, on obtient un produit noirâtre qui, traité par l'éther à plusieurs reprises, donne un composé soluble et un résidu insoluble :

a) Composé soluble dans l'éther. — Ce n'est pas un composé défini, on ne parvient pas à l'obtenir cristallisé. Il contient C, H, S. Il fixe le brome en solution chloroformique. Traité par l'acide picrique en solution éthérée ou benzénique, il ne donne pas de picrate.

b) Composé insoluble dans l'éther. — C'est un mélange de produits sulfurés fixant le brome, incristallisables. Traité par l'acide picrique, on n'obtient pas de picrate.

2) *Action de l'iode.*

Une molécule de cholestérine chauffée avec une molécule d'iode pendant 1/2 heure aux environs de 170° donne naissance à beaucoup d'acide iodhydrique à partir de 120°.

La masse devient pâteuse; on laisse refroidir, on traite par l'alcool bouillant pour enlever l'iode en excès et on traite par l'éther de pétrole qui donne une masse noire brillante, incristallisable, se ramollissant vers 45° et contenant en moyenne 12,92 0/0 d'iode.

Ce composé traité par l'acide picrique en solution benzénique ne donne pas de picrate.

La réaction de Libermann est négative.

Si nous traitons ce corps en solution dans le chloroforme par un courant de chlore à reflus, nous obtenons un composé cristallisé en octaèdres microscopiques fusibles à 75°, insoluble dans l'alcool, soluble dans le benzène et autres solvants organiques.

L'analyse donne pour ce composé :

Analyse. — Matière : 0,174 et 0,228; CO^2, 0,355 et 0,464; H^2O, 0,110 et 0,161. — C 0/0, 55,64 et 55,60; H 0/0, 7,66 et 7,84.

Dosage du chlore. — Matière : 0,206, 0,272 et 0,233; AgCl 0,264, 0,343 et 0,291. — Cl 0/0, 31,68, 31,17 et 30,87; moyenne 31,24 0/0.

Calculé pour $C^{26}H^{44}O^2Cl^5$: C 0/0, 55,17; H 0/0, 7,77; O 0/0, 5,65; Cl 0/0, 31,38.

Cryoscopie dans le benzène. — Matière, 0,062; benzène, 16,236; abaissement, 0°,075. Poids moléculaire, 256.

Le composé a donc pour formule $C^{26}H^{44}O^2Cl^5$.

Traité par l'acide azotique concentré additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique il donne un dérivé nitré fusible à 53°.

Par action de la chaux sodée ou de la poudre de zinc, le composé chloré n'a pas donné de produits définis.

Ces deux essais de déshydruration de la cholestérine ne permettent pas de conclure à la parenté de la cholestérine avec les acides résiniques.

3) *Action du bisulfate de potasse sur la cholestérine.*

La cholestérine portée à son point de fusion 145° et traitée par 1 p. 5 de bisulfate de potasse pendant 15 à 20 minutes donne naissance au β-cholestérylène ou oxyde de cholestéryle.

La réaction terminée, on reprend le résidu par l'alcool bouillant pour enlever la cholestérine qui n'a pas réagi. On traite ensuite par un mélange à parties égales de benzène et d'alcool à 95° qui solubilise le β-cholestérylène. Celui-ci se dépose par refroidissement en lamelles enchevêtrées.

Son point de fusion est peu net, 188 à 193°. Mélangé au β-cholestérylène pur obtenu dans une autre préparation, il n'en a pas modifié le point de fusion. Comme lui, il donne avec le brome en solution chloroformique un tétrabromure fusible à 164-166°.

Nous avons ici affaire à une réaction de déshydratation de la cholestérine suivant l'équation :

$$\left.\begin{array}{r} C^{27}H^{45}\text{-}O\,|\,H \\ C^{27}H^{45}\,|\,OH \end{array}\right| = H^2O + \begin{array}{c} C^{27}H^{45} \\ C^{27}H^{45} \end{array}\!\!>O \quad \begin{array}{c} \beta\text{-chlolestérylène} \\ \text{ou oxyde de cholestéryle} \end{array}$$

Ce même composé a été obtenu par Mautner et Suida (*Mon. f. Chemie*, t. **17**, p. 29; 1896), par l'action du sulfate de cuivre anhydre à 200° ou l'acide phosphorique sur la cholestérine, ou par l'action de l'oxyde de zinc sur le chlorure de cholestéryle. L'action du bisulfate de potasse est très aisée et donne en même temps un produit très pur.

4) *Isomérisation de la cholestérine.*

On chauffe 2 heures à l'ascendant un mélange de 60 gr. d'acide acétique cristallisable, 8 gr. d'acide phosphorique officinal et 2 gr. de cholestérine. Le liquide prend une coloration légèrement ambrée. Par refroidissement, il y a cristallisation. On filtre. On précipite du filtrat, par addition d'eau, un composé jaune pâle, F. 79-80°, que j'ai caractérisé comme étant l'α-cholestérylène décrit par Zwenger. Il fixe le brome en solution chloroformique, se colore en rouge cerise par AzO^3H concentré. SO^4H^2 concentré donne un liquide jaunâtre à fluorescence verte. Ce composé, ajouté à l'α-cholestérylène pur, n'a pas modifié le point de fusion.

On obtient ainsi 0gr,40 de ce composé pour 2 gr. de cholestérine employée.

Il y a donc eu déshydratation de la cholestérine suivant la réaction :

$$C^{27}H^{45}OH = H^2O + C^{27}H^{44}$$

Il reste sur le filtre un composé blanc cristallin qui, traité par l'eau pour enlever les acides et séché à 80-90°, et repris par l'alcool absolu, donne des cristaux fondant à 112°. Traité par la potasse aqueuse au dixième, 2 h. à l'ébullition, le composé donne de l'acétate de potasse et un corps fusible à 94°,5.

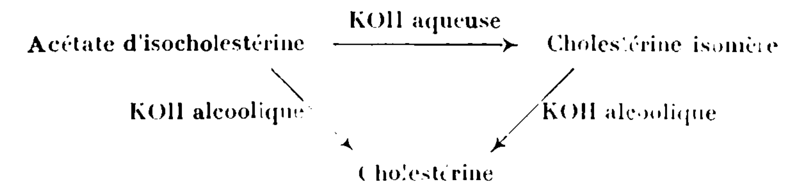
Ce dernier donne une réaction de Libermann positive. Il se colore en rouge brun par l'acide sulfurique concentré et fixe le brome en solution chloroformique pour donner un bromure fusible à 91-92°.

Par la réaction de Schotten-Baumann on obtient un éther benzoïque fusible à 108-109°. Le composé possède donc la fonction alcool.

Si, au lieu de traiter par la potasse aqueuse 1/10 l'acétate précédent, on opère avec la potasse alcoolique, on obtient la cholestérine au lieu de son isomère.

De même le composé isomère traité par KOH alcoolique à l'ébullition redonne la cholestérine.

On a donc le schéma suivant :



C'est donc bien un isomère de la cholestérine.

Cryoscopie dans le benzène. — Matière, 0gr,074; benzène, 15,915; abaissement, 0°,06; poids moléculaire, 384.

Cholestérine $C^{27}H^{46}O$; poids moléculaire, 386.

N° 55. — Sur une nouvelle synthèse des acridones; par I. TANASESCU.

(14.2.1927.)

A l'occasion d'une étude faite pour expliquer le mécanisme des réactions photochimiques de l'*o*-nitro-benzaldéhyde et de quelques-uns de ses produits de condensation (1), je suis arrivé à la conclusion que l'*o*-nitro-benzaldéhyde pourrait exister sous deux formes tautomères :

et j'ai appuyé cette considération sur son comportement physico-chimique : existence d'un hydrogène mobile, faible acidité, formation d'un dérivé aci-acridonique (2) et surtout sa grande sensibilité à la lumière.

Un nouveau fait vient de confirmer ce point de vue. J'ai essayé de préparer synthétiqnement le dinitro 2.4-triphénylméthaue (I) en

(I)

(II)

appliquant la méthode de Baeyer pour la synthèse des substances de ce type et employée par A. Kliegl pour la synthèse du *o. m. p*-triphénylméthane (3).

En dissolvant la 2.4-dinitrobenzaldéhyde dans du benzène et ajoutant de l'acide sulfurique concentré, laissant le tout en repos 24 heures, au lieu de synthétiser le produit attendu, on obtient comme produit principal une substance jaune brique, à point de fusion au-dessus de 360° et qui a été identifiée avec la nitro-2-céto-5-dihydro-5.10-acridine (II), synthétisée pour la première fois par Ullman et Wagner (4).

A côté de cette substance on a pu isoler en quantité beaucoup

(1) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 39, p. 1443.
(2) Kliegl, *D. ch. G.*, t. 47, p. 1629.
(3) Kliegl, *D. ch. G.*, t. 40, p. 1937.
(4) Ullman et Wagner, *Ann. d. Chem.*, t. 355, p. 3[illegible]4.

moindre, une autre substance blanche, parfaitement recristallisable de l'alcool éthylique 95 0/0 à P. F. 167° c.

D'après les chiffres analytiques, aussi bien que d'après ses propriétés chimiques, j'attribue à cette substance la coustitution suivante (III), c'est-à-dire celle d'un éther du dinitro-2.4-benzhydrol (IV) :

(III) (IV)

La séparation de ces deux substances est des plus faciles : l'éther est très soluble dans le benzène. Par extraction répétée de la solution sulfurique avec du benzène et évaporation ultérieure du solvant, on obtient une masse cristalline assez pure, de sorte qu'une seule recristallisation de l'alcool éthylique permet la purification.

La solution sulfurique, versée dans beaucoup d'eau, laisse déposer l'acridone.

Le mécanisme de la formation de ces substances me semble être le suivant :

La formation de l'éther benzhydrolique montre que la dinitrobenzaldéhyde existe aussi sous la forme (V). Sous l'influence de

(V) (VI)

l'acide sulfurique et d'une petite quantité d'eau, la dinitro-benzaldéhyde réagit sous la forme (VI) qui en présence d'une molécule de benzène, donne le benzhydrol respectif (VII). Cette substance représenterait une phase intermédiaire dans la formation des triphénylméthanes synthétisés d'après la méthode de Baeyer.

Cet alcool secondaire, en présence de l'acide sulfurique concentré, s'anhydrifle, en donnant l'éther exactement comme le benzhydrol proprement dit.

Quant à la formation de l'acridone respective, l'explication serait absolument impossible sans l'admission d'une forme tauto-

mère (VIII) de la dinitrobenzaldéhyde.

NO^2 — NO^2 — HC-OH

(VII) (VIII)

Cette substance réagirait exactement de la manière indiquée par moi à l'occasion d'une étude faite sur l'*o*-nitro-benzaldéhyde et dans laquelle, entre autres, je donnais une explication de la formation de l'acridol de Kliegl (5) :

+ benzène
SO^4H^2

s'isomérise

2-Nitroacridol

Plus loin cette substance pourrait subir une hydrolyse et passer comme phase intermédiaire dans un acide hydroxyl-amine :

hydrolyse

(5) I. TANASESCU, *loc. cit.*; voir aussi A. KLIEGL, *loc. cit.*

qui, avec le benzène et en présence de l'acide sulfurique, donnerait l'acridone respective :

$$O_2N-C_6H_3(COOH)(NH-OH) \xrightarrow[-2H^2O]{+\text{benzène } (SO^4H^2)} O_2N-C_{13}H_7(CO)(NH)$$

Une telle synthèse des acridones présente quelque intérêt au point de vue pratique, parce que de ces substances on peut passer facilement aux dérivés acridiniques correspondants. C'est pourquoi j'ai voulu faire la preuve définitive qu'en effet, par cette réaction, on obtient l'acridone nommée.

J'ai synthétisé l'acridone de Ullman et Wagner d'après la méthode des auteurs (6) et je l'ai comparée avec la substance obtenue d'après ma méthode. Ces deux corps sont parfaitement identiques en ce qui concerne leurs propriétés physiques et chimiques.

Pour faire l'épreuve définitive de cette identité, j'ai fait des synthèses parallèles, en partant des acridones synthétisées d'après les deux méthodes de la diméthylaniline et $POCl^3$ (7) et j'ai étudié les produits obtenus.

Dans les deux cas on obtient la même substance, c'est-à-dire le produit acridinique correspondant :

$$O_2N-C_{13}H_7N-C-C_6H_4-N(CH^3)(CH^3)$$

Nitro-2-paradiméthylaniline-5-acridine

La substance fond à 225°. La preuve des mélanges et leurs propriétés physico-chimiques ne laissent aucun doute sur leur identité.

Après avoir parfaitement établi la formation d'une acridone à l'aide de cette réaction, j'ai cru qu'il serait assez intéressant de chercher quelle serait la généralité de cette réaction assez inattendue à première vue.

Les résultats sont très intéressants au point de vue théorique.

(6) ULLMAN et WAGNER, *loc. cit.*
(7) ULLMAN et WAGNER, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 4797.

D'une manière générale je peux formuler la règle suivante :

« La dinitro-2.4-benzaldéhyde se condense en présence de l'acide « sulfurique concentré avec les hydrocarbures aryliques substitués « avec des noyaux électronégativants, pour donner les acridones « respectives.

« Si le noyau substituant est électropositivant, dans les mêmes « conditions on obtient les triphénylméthanes respectifs. »

Voici les faits qui m'ont déterminé à établir cette règle :

a) Le nitro-benzène se comporte, à première vue, d'une manière inattendue. Il ne réagit pas avec la dinitrobenzaldéhyde pour donner l'acridone respective. D'ailleurs, d'après mes essais, j'ai constaté que cette synthèse ne conduit pas non plus à la formation des triphénylméthanes respectifs.

Plus caractéristique encore est le fait suivant :

Dans la synthèse de la nitro-acridone faite par Ullman (*loc. cit.*) l'auteur part pour synthétiser cette substance de l'acide (IX) en le

(IX) (X)

cyclisant à l'aide de SO^4H^2 conc. Si au lieu de cet acide on part de son isomère (X) (synthétisé toujours par Ullman, *loc. cit.*), j'ai constaté qu'on ne peut plus obtenir sa cyclisation par cette voie. L'on voit par conséquent que les nitro-dérivés benzéniques ne se prêtent pas à de telles réactions.

b) Les dérivés halogénés du benzène réagissent avec la dinitro-beuzaldéhyde pour donner les acridones halogénés du type :

(8)

Le *chlorobenzène* réagit, dans les conditions décrites dans la partie expérimentale, avec la dinitro-benzaldéhyde pour donner la chloro-acridone respective :

(8) La position du halogène dans cette formule est arbitraire, mais des recherches en cours m'autorisent à croire qu'elle est celle indiquée dans ce schéma.

Nitro-2-céto-5-dihydro-5.10-chlor-8-acridine

C'est une substance jaune d'or, à P. F. > 360° un peu soluble à l'ébullition dans l'alcool éthylique, d'où elle se dépose par refroidissement.

Suspendue dans l'alcool éthylique et additionnée d'un peu de KOH(NaOH) elle se dissout avec une intense coloration rouge violette. Cette comportation est analogue aux autres acridones.

Le *bromobenzène* donne dans les mêmes conditions une bromo-acridone :

Nitro-2-céto-5-dihydro-5.10-brom-8-acridine

jaune brune, à P. F. > 360°.

Dans les alcalis alcooliques elle se colore en rouge intense.

L'*iodo-benzène* réagit de la même manière mais je n'ai pas encore étudié les propriétés du produit de condensation.

Le *phénol* réagit violemment dans ces conditions, mais je n'ai pas encore fait une étude approfondie de cette réaction.

L'*acide benzoïque* ne réagit pas.

c) Si, au contraire, le caractère acide du noyau est diminué, par l'introduction de substituant électropositivants, on obtient, dans les mêmes conditions exclusivement, des triphénylméthanes.

Le *toluène* déjà donne dans ces conditions le dinitro-2.4-di-para-méthyl-triphénylméthane (XI). C'est une substance jaune recristal-

(XI) (XII)

lisable de l'alcool éthylique à P. F. > 300°.

L'analyse élémentaire et ses propriétés montrent qu'elle est un triphénylméthane.

L'*aniline* donne dans les mêmes conditions un dinitro-2.4-di-para-amino-triphénylméthane (XII). Substance jaune, recristallisable de l'alcool éthylique à P. F. 132°, d'un caractère basique prononcé, et très sensible à la lumière (9).

Des essais de tâtonnement m'ont convaincu que cette réaction est générale dans la série des dérivés benzéniques, mono- ou polysubstitués, en vérifiant la règle énoncée plus haut.

Non seulement le benzène réagit dans ces conditions mais, en général, tous les hydrocarbures aryliques.

Les produits des réactions sont plus complexes.

Le *naphtalène*, l'*anthracène*, l'*acénaphtène*, le *phénanthrène*, réagissent avec la dinitro-benzaldéhyde, en présence de l'acide sulfurique conc. pour donner des produits de condensation d'une structure que je n'ai pas encore déterminée. Ils sont presque noirs et très difficilement solubles dans la plupart des solvants (sauf la pyridine et le nitro-benzène), et d'après le dosage de l'azote on peut déduire que plusieurs molécules des hydrocarbures aryliques se sont condensées avec une molécule de dinitro-benzaldéhyde.

Ces substances se dissolvent aussi dans les alcalis alcooliques avec d'intenses colorations.

Une réaction tout à fait anormale a lieu si, dans la condensation de ces hydrocarbures et notamment de l'anthracène et du phénanthrène, on ajoute comme solvant le chloroforme. Dans ces conditions il y a une réaction très énergique avec dégagement de SO^2 et formation de substances noires qui ont l'aspect du graphite, infusibles et insolubles dans la plupart des solvants (sauf la pyridine et le nitro-benzène) et dont la constitution doit être assez complexe.

J'espère qu'une étude plus approfondie de ces réactions mènera à des résultats qui ne seront pas dénués d'intérêt.

Si, au lieu de la dinitro-benzaldéhyde, on emploie une o-nitrobenzaldéhyde substituée en para par un radical R électro-négativant (XIII) on obtient des acridones du mêmes type (XIV).

H O C R N O O
(XIII)

O C R N H
(XIV)

C'est précisément le mécanisme des réactions de ce type que j'étudie à présent.

De ce qui précède on voit que les *o*-nitro-aldéhydes aryliques-substitués en para sont capables de donner, dans certaines conditions, les acridones respectives, et que cette réaction est susceptible d'une certaine généralisation; quant aux produits de

(9) I. TANASESCU, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 39, p. 1718.

condensation avec les hydrocarbures aryliques plus complexes des études ultérieures montreront leur étendue et leur importance.

Pour finir je dirai quelques mots sur la dinitro-benzaldéhyde elle-même.

Cette substance a été préparée d'après la méthode de Sachs (10), en partant de la para-nitroso-diméthylaniline et du dinitro-toluène.

Cette méthode me semble être excellente, moins la purification. C'est pourquoi dans la partie expérimentale de cette étude je donne une nouvelle manière de purification qui me semble beaucoup plus avantageuse que celle indiquée par les auteurs.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Purification de la dinitro-2.4-benzaldéhyde (11).

L'aldéhyde brute, qui reste après la distillation du benzène, est bouillie, avec réfrigérant à reflux, avec *de la benzine*, qui dissout à chaud seulement la dinitro-benzaldéhyde, de sorte que dans le ballon restent, non dissoutes, les substances résineuses qui empêchent la cristallisation.

La solution benzinique, décantée, laisse par refroidissement la dinitro-benzaldéhyde, sous la forme d'une huile jaune qui, le plus souvent, après une nouvelle recristallisation de la benzine et frottement des parois du vase, dépose sous la forme de cristaux jaunes, parfaitement purs.

Nitro-2-céto-5-dihydro-5-10-acridine et éther du dinitro-2.4-benzhydrol.

5 gr. dinitro-benzaldéhyde sont dissous dans 20 cc. benzène. On ajoute 15 cc. SO^4H^2 conc. Il se produit un faible échauffement et l'acide sulfurique prend une coloration de plus en plus intense jusqu'au noir.

On laisse reposer 24 heures, en agitant de temps en temps.

Après ce laps de temps, on décante la couche supérieure de benzène, puis on extrait la solution sulfurique avec du benzène, en petites portions (on emploie approximativement 1/2 *l*-benzène). On distille, sur le bain-marie, le benzène. Il reste une masse cristalline qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool éthylique à 95 0/0, P. F. 167°. La substance est soluble dans la plupart des solvants usuels. Chimiquement elle se montre parfaitement neutre. L'analyse élémentaire correspond à l'éther du dinitro-2.4-benzhydrol.

I. — $0^{gr},1146$ subst. ont donné : $0^{gr},2470$ CO^2 et $0^{gr},0338$ H^2O. — II. — $0^{gr},1335$ subst. ont donné : $13^{cc},5$ N^2 humide à 22°,5 et $725^{mm},8$. — III. — $0^{gr},1439$ subst. ont donné : 14 cc. N^2 humide à 21° et 736 mm. — Trouvé : C 0/0, 58,78 ; H 0/0, 3,27 ; N 0/0, 10,52 et 10,73. — Calculé pour $C^{26}H^{18}O^9N^4$: C 0/0, 58,86 ; H 0/0, 3,39 ; N 0/0, 10,56.

(10) Sachs, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1228.
(11) *Idem.*

La solution sulfurique noire. est versée dans beaucoup d'eau. Il précipite une substance rouge brique. On la chauffe à l'ébullition une fois avec de l'alcool éthylique à 95 0/0 pour enlever les restes d'éther benzhydrolique. Pour l'analyse la substance est recristallisée du nitro-benzène. Rendement environ 80 0/0.

0gr,1381 subst. ont donné : 14 cc. N^2 humide, à 17° et 760mm,6. — Trouvé : N 0/0, 11,34. — Calculé pour $C^{13}H^{8}O^{3}N^{2}$: N 0/0, 11,66.

Nitro-2-p-diméthylanilino-5-acridine.

On a procédé exactement d'après les renseignements de Ullman (12).

2 gr. nitro-acridone synthétisée une fois d'après ma méthode et une deuxième fois d'après la méthode de Ullman, sont dissous dans 15 gr de méthylaniline, et à la solution refroidie on ajoute 3 gr. de $POCl^3$. On chauffe sur le bain-marie 2 heures. On entraîne par la vapeur d'eau, la diméthylaminine, et on recristallise la masse brute dans la benzine.

Dans les deux cas on obtient la même substance rouge, à P. F. 225°, soluble dans la plupart des solvauts usuels, avec fluorescence rouge jaune.

Le mélange des deux substances a le même point de fusion.

0gr,0965 subst. ont donné : 0gr,2591 CO^2 et 0gr,0444 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 73,22 ; H 0/0, 5,11. — Calculé pour $C^{21}H^{17}O^{2}N^{3}$: C 0/0, 73,46 ; H 0/0, 4,95.

Nitro-2-céto-5-dihydro-5.10-chloro-8-acridine.

3 gr. dinitro-benzaldéhyde sont dissous dans 15 cc. chlorobenzène. On ajoute 15 cc. SO^4H^2 conc. Il se produit un échauffement remarquable. On laisse reposer, en agitant par intervalles, 24 h. La courbe supérieure de choro-benzène, décantée et évaporée en plus grande partie, laisse déposer, par refroidissement, une substance blanche, cristalline, qu'on peut filtrer, mais qui en très peu de temps se transforme en une huile visqueuse.

On n'a pas étudié cette substance, ni la cause intime de cette altération.

La solution sulfurique, versée dans beaucoup d'eau, laisse déposer une substance jaune qu'on recristallise dans l'alcool éthylique à 95 0/0 ; P. F. > 300° Elle se dissout avec une faible fluorescence dans la plupart des solvants.

0gr,2014 subst. ont donné : 18cc,2 N^2 humide à 15° et 727mm,7. — Trouvé : N 0/0, 10,12. — Calculé pour $C^{13}H^{7}O^{3}N^{2}Cl$: N 0/0, 10,20.

Nitro-2-céto 5-dihydro-5.10 bromo-8-acridine.

On procède exactement de la même manière que pour la chlor.-acridone.

(12) Ullman, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4797.

La cristallisation se fait dans l'alcool éthylique à 95 0/0.

0gr,1536 subst. ont donné : 12cc,1 N^2 humide à 19° et 734 mm. — Trouvé : N 0/0. 8,73. — Calculé pour $C^{13}H^7O^3N^2Br$: N 0/0, 8,77.

Dinitro-2.4-di-para-méthyltriphénylméthane.

5 gr. dinitro-benzaldéhyde sont dissous dans 20 cc. toluène. On ajoute 15 cc. SO^4H^2 conc. Il se produit un fort échauffement. On refroidit et on laisse reposer 24 heures, en agitant par intervalles.

La solution sulfurique est versée dans l'eau. La masse brute, lavée avec beaucoup d'eau, est recristallisée de l'alcool éthylique, 95 0/0. P. F. 280°, avec décomposition.

0gr,1408 subst. ont donné : 10 cc. N^2 humide à 19° et 739mm,1. — Trouvé : N 0/0, 7,83. — Calculé N 0/0, 7,73.

Les réactions avec les hydrocarbures aryliques supérieurs sont faites en principe de la même manière. L'étude de leurs produits de condensation est poursuivie actuellement.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj. Roumanie.)

NOTES DE LABORATOIRE

Sur la préparation de l'acide éthoxalique et du chlorure d'éthoxalyle;

par E. FOURNEAU et S. SABETAY.

(7.3.1927.)

Les nombreuses applications du chlorure d'éthoxalyle dans la synthèse organique souffrent du fait que l'obtention du chlorure n'est pas aisée. Les diverses modifications apportées aux méthodes existantes en sont témoins.

On arrive par deux méthodes au chlorure d'éthoxalyle : en partant de l'oxalate d'éthyle ou de l'acide éthoxalique.

Richter (1) l'a obtenu en faisant agir le pentaclorure de phosphore sur l'oxalate d'éthyle et en fractionnant le produit de la réaction. Anschütz (2) montra que la réaction se fait en deux phases. Dans la première se forme l'éther éthylique de l'acide dichloroglycolique :

$$\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix} CCl^2OC^2H^5 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix} + POCl^3$$

(1) *D ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 2228.

(2) Anschütz et Schönfeld, *D. ch. G.*, t. 19, p. 1442; Anschütz, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 2159; *Lieb. Ann.*, 1889, t. **254**, p. 26.

qui par un chauffage vers 165-170° se décompose en chlorure d'éthoxalyle et en chlorure d'éthyle :

$$\begin{array}{l}CCl^2OC^2H^5\\ |\\ COOC^2H^5\end{array} = \begin{array}{l}COCl\\ |\\ COOC^2H^5\end{array} + C^2H^5Cl$$

La décomposition du produit intermédiaire présentant souvent des difficultés, divers changements ont été apportés à cette méthode par Peratoner et Strazzeri (3), Kurrein (4), Mol (5), mais c'est surtout Scholl et Eggerer (6) qui ont montré que la décomposition de l'éther de l'acide dichloroglycolique s'effectue rapidement sous l'influence catalytique de la mousse de platine. Des observations semblables ont été faites par Biaise (7) qui nota l'action catalytique du chlorure de fer anhydre. Bouveault (8) se servit du chlorure d'éthoxalyle pour la synthèse des acides et des aldéhydes aromatiques. Enfin Bert (9), obtint le chlorure d'éthoxalyle d'une façon plus pratique que Richter.

La seconde méthode qui part de l'acide éthoxalique ou de son sel de potassium, emploie l'oxychlorure de phosphore ou le chlorure de thionyle. Elle permet — surtout quand on utilise le $SOCl^2$ — de fractionner rapidement le chlorure d'acide obtenu. Ce procédé serait idéal si la préparation de l'acide éthoxalique était plus facile. On obtient le sel de potassium de l'acide éthoxalique en chauffant l'oxalate d'éthyle avec l'alcoolate de potassium (10), l'acétate de potassium (11) ou avec la potasse alcoolique. Le sel de potassium de l'acide éthoxalique, traité par l'oxychlorure de phosphore, donne le chlorure d'éthoxalyle (Henry) (12). La préparation de l'éther acide par chauffage de l'acide oxalique anhydre avec l'alcool, a été étudiée par Anschütz (13) et par Diels et Nawiasky (14). Ces derniers auteurs, en améliorant la méthode d'Anschütz, ont obtenu le chlorure d'éthoxalyle en traitant l'éther acide par $SOCl^2$. Rendement : 50 gr. de chlorure pour 250 gr. d'acide oxalique.

Ayant besoin du chlorure d'éthoxalyle pour des synthèses organiques, nous nous sommes convaincu que la méthode de Richter méritait une mise au point et que la méthode partant de l'éther acide avait l'inconvénient de donner des rendements médiocres. L'éther acide se forme à côté de l'oxalate d'éthyle et il est difficile de déplacer l'équilibre qui se fait entre les deux éthers, d'autant plus que l'eau qui se sépare pendant l'éthérification influence défa-

(3) *Gazz. chim. Ital.*, t. 21, p. 301.
(4) *Monatsh.*, t. 26, p. 374.
(5) *R.*, t. 26, p. 373.
(6) *Lieb. Ann.*, t. 397. p. 328.
(7) *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 1916, t. 19, p. 12.
(8) *Bull. Soc. chim. Fr.* (3), 1896, t. 15, p. 1016.
(9) *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 1925, t. 37, p. 1397.
(10) Lossen et Köhler, *Lieb. Ann.*, t. 262 p. 202.
(11) Claisen, *D. ch. G.*, t. 24, p. 127.
(12) *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 598.
(13) *D. ch. G.*, t. 16, p. 2412.
(14) *D. ch. G.*, t. 37, p. 2678.

vorablement la formation du monoéther. L'acide oxalique cristallisé permet déjà d'obtenir l'éther acide; en employant l'acide oxalique anhydre et en le traitant par l'alcool (moins d'une molécule) on obtient une amélioration notable du rendement, surtout quand on répète cette opération avec l'acide oxalique qui n'est pas entré en réaction.

Nous avons enfin observé qu'en chauffant quelque temps l'oxalate d'éthyle avec l'acide oxalique anhydre au bain d'huile et en évitant la décomposition de l'éther acide (15), on obtient par rectification dans le vide l'acide éthoxalique. La réaction réussit toujours et le rendement en éther acide est satisfaisant. On peut procéder à la rectification, dès que l'acide oxalique est entré en solution, ou plutôt après avoir continué à chauffer quelque temps au bain d'huile. On prend une molécule d'acide oxalique pour une molécule d'oxalate d'éthyle, mais un excès d'acide oxalique paraît plus favorable.

On chauffe 150 gr. d'oxalate d'éthyle avec 95 gr. d'acide oxalique anhydre vers 130° au bain d'huile. Dès que l'acide oxalique est entré en solution, on continue à chauffer 3 h. On abandonne pendant la nuit. On essore l'acide oxalique séparé et on fractionne dans le vide. La fraction contenant l'éther acide est de nouveau rectifiée. On obtient 78 gr. de monoéther.

On chauffe 78 gr. de monoéther avec 85 gr. $SOCl^2$ pendant 10 h. On distille à la pression ordinaire (bain d'huile) et on rectifie de nouveau. On obtient 65 gr. de chlorure d'éthoxalyle.

Nous avons appliqué cette méthode à la préparation des éthers acides de l'acide oxalique et d'autres acides dibasiques, car la préparation des monoéthers et des monochlorures des acides dibasiques ne formant pas d'anhydrides, a toujours un intérêt pratique. Nous donnerons des détails dans un mémoire ultérieur.

Si, dans l'opération décrite plus haut, on remplace l'acide oxalique par l'acide formique ou acétique, on peut aussi obtenir l'acide éthoxalique, mais avec des rendements moins satisfaisants. Nous avons chauffé au bain d'huile (130°) de l'éther oxalique avec de l'acide formique ou acétique, en recueillant le formiate et l'acétate d'éthyle formés au fur et à mesure. Le résidu, fractionné dans le vide, consistait en un mélange d'oxalate d'éthyle, d'acide éthoxalique et d'acide oxalique. Même si on emploie une mol. d'acide acétique pour une mol. d'oxalate d'éthyle, on ne peut pas diriger l'opération de manière qu'il y ait échange entre une fonction acide et un seul éthyle. La réaction se poursuit plutôt en s'attaquant aussi au deuxième éthyle, de sorte que l'acide acétique est transformé en acétate d'éthyle, bien qu'il reste encore une quantité notable d'éther oxalique non attaqué.

La réaction décrite par Löwig (16) et Lorin (17) pour l'obtention

(15) D'après Anschütz l'acide éthoxalique se décompose à chaud, surtout en le distillant à la pression ordinaire, en oxalate d'éthyle, formiate d'éthyle et CO^2.

(16) *Beilstein*, t. 11, p. 19.

(17) *Bull.* (2), t. 49, p. 344.

du formiate d'éthyle, en chauffant l'éther oxalique avec l'acide formique, acétique ou oxalique, se poursuit probablement, au moins en partie, en deux phases, la première avec formation d'acide éthoxalique qui se décompose ensuite sous l'influence de la température en formiate d'éthyle et CO^2.

Des essais sous pression (autoclave, 130°) n'ont pas donné des rendements supérieurs à ceux trouvés à la pression ordinaire, quoique l'éther oxalique fût fraîchement préparé et l'acide oxalique parfaitement sec. Le procédé, décrit par nous, doit être considéré comme satisfaisant étant donné que l'éther oxalique et l'acide oxalique non entrés en réaction sont — abstraction faite d'une petite partie qui se décompose — récupérables.

Nota. — La publication du présent travail, a été retardée jusqu'à ce jour pour des raisons indépendantes de notre volonté. Entre temps, M. Contzen-Crovet (18), en appliquant la méthode de Wuyts (19) (élimination de l'eau d'éthérification sous forme de mélanges azéotropiques) prépara divers monoéthers d'acides dibasiques. En chauffant un mélange de tétrachlorure de carbone (460 gr.). acide oxalique anh. (90 gr.) et d'alcool abs. (100 gr.) et en recueillant le mélange ternaire CCl^4-alcool-eau (Eb. = 61°,8) il obtint à côté de l'oxalate d'éthyle 55 gr. d'acide éthoxalique. En faisant diverses suppositions sur le mécanisme de la réaction, il émet l'opinion que la réaction :

$$\begin{array}{c}COOC^2H^5\\|\\COOC^2H^5\end{array} + \begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} = 2\begin{array}{c}COOC^2H^5\\|\\COOH\end{array}$$

est peu probable. En vérité, en chauffant un mélange d'éther neutre et d'acide oxalique, en présence ou en absence de SO^4H^2, à la temp. de l'éthérification, pendant 24 h., il n'obtint pas trace d'éther acide. Cette assertion est contredite par notre travail. L'insuccès de M. Contzen-Crowet s'explique par la température trop basse qu'il a employée.

Nous signalons aussi un travail tout récent de M. M. R. Barré, sur la préparation du chlorure d'éthoxalyle en partant de l'éther oxalique (20).

(18) *Bull. Soc. ch. Belg.*, mai 1926, p. 167.
(19) *Bull. Soc. ch. Belg.*, 1924, p. 180
(20) Barré, *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), t. 41, p. 47.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CYCLANONES ET DE LA FONCTION CÉTONE

Conférence faite au Collège de France (Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU) le 19 février 1927.

Par M. R. CORNUBERT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Lorsque, voici plus d'un an, M. le Professeur Moureu a bien voulu nous demander de faire une Conférence, il nous a prié de développer une question nous intéressant directement; notre choix a été vite fait, et nous tenons à le remercier d'avoir bien voulu approuver la proposition que nous lui avons faite, de parler des cétones polyméthyléniques saturées, les cyclanones, dont nous nous occupons depuis que notre regretté Maître, M. le Professeur Haller, nous a agréé à son Laboratoire.

Presque jusqu'aux dernières années du XIXe siècle, on ne connût qu'une seule cyclanone monocyclique; ce fut la subérone (ou cycloheptanone) ainsi dénommée par Gerhardt, mais découverte par Boussingault (1) en 1836 par calcination du subérate de calcium et étudiée ensuite par Tilley (2). Sa formule fut établie en 1874 par Schorlemmer et Dale (3) tandis que Berthelot (4) faisait ressortir ses analogies avec le camphre.

En 1888, Drechsel (5) isolait, en phénylhydrazone, la cyclohexanone qu'il obtenait des produits d'électrolyse du phénol par courant alternatif, et, en 1893, cette cétone était définitivement préparée par Baeyer par les réactions suivantes :

Ether succinylosuccinique → cyclohexanedione → quinite → monoiodhydrine de la quinite → cyclohexanol → cyclohexanone

(1) BOUSSINGAULT, *Lieb. Ann.*, 1836, t. 19, p. 398.
(2) TILLEY, *Lieb. Ann.*, 1841, t. 39, p. 167.
(3) SCHORLEMMER et DALE, *Lieb. Ann.*, 1879, t. 199, p. 147; *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 806.
(4) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* 1875 (5), t. 6. p. 460.
(5) DRECHSEL, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1888 (2), t. 38, p. 65.

ainsi que par distillation d'un mélange d'acide pimélique normal et de chaux sodée (1).

En 1889, lors d'un Congrès à Heidelberg, Wislicenus, s'appuyant sur la théorie de la tension de Baeyer, annonçait l'isolement de la cyclopentanone par calciuation de l'adipate de calcium, et, en 1897, faisait part de la préparation de la cyclohexanone par calcination du pimélate de calcium et de celle de la cyclooctanone par calcination de l'azélate de calcium (2).

A partir de 1892 (3), on isola des alcoylcyclopentanones et cyclohexanones et leur nombre augmenta d'année en année (ainsi par exemple furent obtenues : la β-méthylcyclopentanone active (4) en 1892, l'α-méthylcyclohexanone (5), la β-méthylcyclohexanone active (6) et l'α-méthylcyclopentanoue eu 1896 (6), la β-méthylcyclohexanone inactive (7) et la γ-méthylcyclohexanone (8) en 1897, etc.), si bien qu'aujourd'hui il nous a été possible de trouver dans la littérature, 112 cyclopentanones et cyclohexanones saturées monocycliques de constitution plane bien établie. Les autres cyclanones fondamentales n'ont été découvertes que plus récemment ou tout récemment : cyclopropauone en 1921 (9), cyclobutanone en 1903 (10), cyclononanone en 1903 (11) et cyclanones supérieures, de la cyclodécanone à la cyclooctadécanone en 1926 (12).

Ces cyclanones sont intéressantes à maints points de vue, elles le sont d'autant plus que certaines d'entre elles se trouvent parmi les produits engendrés par les cellules végétales. Or, si l'on considère les différentes cétones, saturées ou non, qu'on rencontre ainsi dans les huiles essentielles, qui sont fournies par des espèces botaniques diverses, croissant dans des régions de la terre très différentes et dans des sols très variés, on voit qu'elles sont, ou monocycliques ou polycliques, qu'elles comportent ou un groupe carbonyle endocyclique ou un groupe carbonyle exocyclique, mais qu'elles sont toutes alcoylées, contenant toutes, ou bien un squelette carboné isopropylique ou bien des groupes géminés $(CH^3)^2$, ces derniers provenant peut-être de groupes isopropyle par transposition, ou inversement (13) ;

(1) Baeyer, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 229; *Lieb. Ann.*, 1894, t. **278**, p. 88.
(2) Wislicenus, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **275**, p. 309.
(3) La menthone cependant a été isolée en 1881 (Moriza, *Chem. Soc.*, t. **39**, p. 77).
(4) Semmler, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3513.
(5) Zelinsky et Gbnesorow, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 729.
(6) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1896, t. **289**, p. 337 et 729.
(7) Montemartini, *Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. **2**, p. 228.
(8) Einhorn et Ehret, *Lieb. Ann.*, 1897, t. **295**, p. 175.
(9) Ingold, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 329.
(10) Kijner, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1903, t. **35**, p. 1014; *Bull. Soc. chim.* 1904 (3), t. **32**, p. 1164.
(11) Zelinsky, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1902, t. **34**, p. 847; *Bull. Soc. chim.*, 1903 (3), t. **30**, p. 1129.
(12) Ruzicka, Stoll et Schinz, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 249.
(13) Comme Harries et Stähler par ex. l'admettent en sens inverse pour interpréter la transformation de l'eucarvone en *p*-cymène, *Lieb. Ann.*, 1904, t. 330, p. 275.

Menthone — Pulégone (1) — Isopulégone (2)

Carvone — Tétrahydrocarvone (3)

Carvotanacétone (4) — Thuyone

Fenchone — Camphre

Triméthylcyclohexanone (5) — α-Ionone

(1) Dont dérive évidemment la β-méthylcyclohexanone qui se trouve dans l'essence de menthe pouliot et dans l'essence d'american penny royal.

(2) GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 422.

(3) SIMONSEN et RAU, *Chem. Soc.*, t. 121, p. 876.

(4) SIMONSEN et RAU, *Chem. Soc.* 1922, t. 121, p. 876.

(5) MASSON, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 517.

CH^3–, CH^3–CO–CH=CH–, CH^3 CH^3

β-Ionone

CH^3–, CH^3–CO–CH=CH–, CH^3 CH^3

Irone

Cette présence toujours observée d'un groupe méthyle d'une part, d'un groupe isopropyle ou d'un groupe gem-diméthyle (1) d'autre part, fait qui n'est d'ailleurs pas spécial aux cétones terpéniques, mais qui se retrouve en particulier chez les carbures et les alcools naturels de ce groupe, a dû déjà bien des fois retenir l'attention. On peut se demander alors si le groupe isopropyle et d'une manière plus générale, les groupes alcoyle, aryle ou cyclyle (2) ou les groupes géminés, ne confèreraient pas des propriétés particulières aux corps qui les renferment et en particulier aux cétones, ou s'ils ne faciliteraient pas leur formation, et nous avons pensé que l'examen systématique des propriétés et de la préparation des 112 cyclanones substituées et des cyclanones fondamentales, nous apporterait peut-être quelques renseignements à ce point de vue.

Nous avons donc fait une étude aussi complète que possible de la fonction cétone chez les cyclanones en examinant son évolution sous l'influence de groupes alcoyle, aryle ou cyclyle, en éliminant tout corps comportant des perturbations caractérisées, liaisons doubles voisines du CO ou groupements fonctionnels (3); de plus nous ne ferons que de faibles incursions dans le domaine des cyclanones polycycliques : camphre, fenchone, thuyone, etc.

Notre étude sera conduite d'après le plan suivant :

Dans une première partie nous passerons en revue les procédés de préparation.

Dans une deuxième partie nous examinerons les différentes méthodes dont nous disposons pour déterminer la configuration plane et la configuration stéréochimique de ces corps, ce qui nous amènera à étudier l'influence des précédents groupes substituants sur les propriétés des cétones.

Dans une troisième partie nous développerons quelques considérations théoriques puis essaierons de dégager quelques conclusions.

(1) Ce mode de désignation du groupe $C(CH^3)^2$ est dû à Wallach, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 2970.

(2) Que nous comprendrons tous dans cette Conférence dans les mots « groupes alcoyle » pour alléger nos phrases.

(3) Tel le groupe OH malgré l'intérêt biochimique que prennent les cyclanolones du fait de la découverte de la nature des principes actifs du pyrèthre par Staudinger et Ruzicka [*Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7, p. 177]. Le caractère cétonique de ces oxycétones est en effet très différent de celui des cétones proprement dites [voir p. ex. Kötz, Blendermann, Rosenbusch et Sirringhaus, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 400, p. 55].

1re Partie. — **Préparation des cyclanones fondamentales et de leurs homologues substitués.**

Dans cette étude deux grands chapitres doivent être envisagés, l'un concernant les deux premiers cycles, les cyclopropanones et cyclobutanones, l'autre traitant des cyclopentanones et des cétones comportant des noyaux supérieurs. C'est par cette dernière question que nous commencerons en ne nous intéressant qu'à la configuration plane, réservant l'étude de la préparation des isomères stéréochimiques pour la deuxième partie lors de l'examen de la configuration spatiale des alcoylcyclanones.

CHAPITRE Ier. — CYCLOPENTANONES ET HOMOLOGUES CYCLIQUES

Cette étude, chez les cétones fondamentales, peut être effectuée jusqu'à la cyclooctadécanone, mais chez les dérivés de substitution, elle est pour ainsi dire limitée aux cyclopentanones et cyclohexanones ; on ne connaît en effet que quelques cycloheptanones substituées et, chez les noyaux supérieurs, pour ainsi dire aucun dérivé de cette nature n'a encore été examiné. Elle peut être divisée en trois chapitres :

A). Création du carbonyle en partant de molécules comportant la structure alcoylée voulue.

B). Création de groupes alcoyles sur une cyclanone, autrement dit alcoylation des cyclanones.

C). Méthodes diverses.

Nous verrons ensuite les procédés permettant de déplacer un alcoyle par rapport au carbonyle et les méthodes de gradation et de dégradation cyclique.

A. — Création du groupe carbonyle.

Il existe plusieurs méthodes de création du groupe carbonyle :

1° Méthodes faisant partir des acides dibasiques aliphatiques, *a)* méthode de Boussingault (et variantes) *b)* méthode de Blanc;

2° Méthodes par transposition : *a)* méthode de Tiffeneau, *b)* méthode de Meerwein;

3° Méthodes de création sur une liaison double (méthode de Wallach) ;

4° Méthode par oxydation des cyclanols (méthode de Beckmann).

1. — *Méthodes faisant partir des acides dibasiques aliphatiques.*

a) *Méthode de Boussingault-Wislicenus.* — C'est de beaucoup la méthode la plus générale puisqu'elle a permis d'atteindre tous les homologues cycliques depuis la cyclopentanone jusques et y compris la cyclooctadécanone. Elle consiste à calciner tel ou tel sel des acides dibasiques aliphatiques, le plus souvent les sels de calcium, ou bien à distiller l'acide après mélange avec de la chaux,

de la baryte ou de la chaux sodée. Cette méthode, employée pour la première fois par Boussingault (1) avec la calcination du subérate de calcium, puis reprise par Wislicenus (2), nécessite d'être étudiée à différents points de vue :

α) Influence du mode de travail.

β) Influence du métal du sel.

γ) Réactions secondaires.

α) Beaucoup d'auteurs calcinent les sels, d'autres des mélanges d'acide et de chaux, ou de baryte, ou de chaux sodée. L'une ou l'autre de ces deux méthodes est-elle la meilleure ? Nous n'avons pas trouvé grands renseignements à ce point de vue et seul Baeyer (3) semble avoir formulé une opinion en cette matière en déclarant que le mieux n'est pas de chauffer les sels de calcium ou de baryum mais de traiter le mélange de l'acide libre avec de la chaux. La calcination ainsi effectuée de l'acide pimélique a donné la cyclohexanone avec un rendement de 40-50 0/0. D'une manière générale les inconvénients de la méthode de Boussingault sont de conduire à des rendements plutôt faibles, d'exiger le maniement de petites quantités de matières (4) (5) et par suite de faire répéter la même opération un très grand nombre de fois, enfin d'être infidèle (4), l'état de dessiccation, l'état de division et surtout le mode de chauffage ayant une grosse influence sur le rendement. L'inconvénient de la répétition de l'opération a cependant été éludé par Ruzicka et Brugger qui opèrent sur un kilogramme de matière en mélangeant le sel de calcium à décomposer avec une tournure métallique (6) ; dans le même but de régulariser la température Wislicenus (7) a montré l'avantage de calciner dans une cornue protégée par une tôle ; un rendement a été ainsi porté à 18 0/0, alors qu'à feu nu il n'avait été que de 9-10 0/0. Un autre mode opératoire a été employé par Sabatier et Mailhe (8) qui ont préparé la cyclopentanone à partir de l'acide adipique en entraînant les vapeurs de l'acide par un courant d'acide carbonique sur de la thorine ou mieux de l'oxyde manganeux porté à 300-350°.

β) L'influence de la nature du métal du sel calciné n'avait pas échappé à différents expérimentateurs (9), mais ce n'est que l'année dernière que des essais systématiques de Ruzicka et Brugger ont montré l'intérêt qui s'attache au choix judicieux du métal (10). Leurs résultats sont résumés dans le tableau suivant qui fait

(1) Boussingault, *Lieb. Ann.*, 1836, t. **19**, p. 308.
(2) Wislicenus, *Lieb. Ann.*, 1898, t. **275**, p. 309.
(3) Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **278**, p. 88.
(4) Blanc, *Bull. Soc. chim.* 1908 (4), t. **3**, p. 778.
(5) Day, Kon et Stevenson, *Chem. Soc.*, 1920, t. **117**, p. 642.
(6) Ruzicka et Brugger, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 339.
(7) Wislicenus et Mager, *Lieb. Ann.*, 1893, t. **275**, p. 309.
(8) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 985.
(9) Voir p. ex. Kon *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 819 qui dit que les sels de baryum et de calcium lui ont donné les mêmes résultats et que les sels de plomb n'ont pas donné satisfaction.
(10) Ruzicka et Brugger, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 339 et 499.

également intervenir des données fournies par d'autres expérimentateurs :

Rendement 0/0 en cétone à partir de l'acide... à l'état de sel de...	Sel de				
	Ca	Th	Co^{III}	Zr	Pb
Acide glutarique......	0 (1)	»	»	»	»
— adipique.......	45	15	»	»	35
— pimélique......	40–50 (2)	70	»	»	»
— subérique......	35 (3)	50	45	»	2–3 (3)
— azélaïque.......	5	20	10	2	2

Les rendements sont donc nettement différents d'un sel à l'autre pour un acide donné, mais, fait plus extraordinaire, la comparaison des rendements fournis par deux séries de sels (calcium et thorium par ex.), montre que l'un ou l'autre de ces sels est avantageux suivant l'acide qu'on considère.

C'est dans tous les cas par cette méthode que Ruzicka, Stoll et Schinz (4) ont préparé les cyclanones supérieures (de la cyclodécanone à la cyclooctadécanone comprise) par calcination des sels de thorium à 350-400° dans le vide. Ils ont reconnu que ces sels ont l'avantage d'augmenter le R[t] en cétone, et de diminuer la quantité d'impuretés (5). Un point très important sur lequel nous aurons l'occasion de revenir est la variation du R[t] avec l'indice du cycle; il a été de 1,5 0/0 pour la cyclodécanone, de 0,1-0,2 0/0 pour la cyclo-undécanone et s'est ensuite élevé pour devenir relativement important pour la cyclooctadécanone (6).

(1) Kon, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 810.
(2) Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **278**, p. 102.
(3) Markownikoff, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1899 (2), t. **59**, p. 412.
(4) Ruzicka, Stoll et Schinz, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 249.
(5) D'une manière plus générale ils ont constaté la valeur des métaux des troisième et quatrième groupes du système périodique (groupes de l'aluminium et du titane, y compris les terres rares).
(6) Ces cétones supérieures présentent un certain intérêt au point de vue biologique; Ruzicka a montré en effet que la cycloheptadécanone est identique à la dihydrocivettone, produit d'hydrogénation de la civettone, principe odorant de la civette à odeur de musc [*Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 230] et que la muscone doit être la l-β-méthylcyclopentadécanone [*Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 715 et 1008; voir aussi Walbaum, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1926, t. **113**, p. 165]. En ce qui concerne l'odeur de ces cétones supérieures, cet auteur fait les remarques suivantes : cyclooctanone, odeur d'amandes amères; cyclononanone, odeur de camphre; cyclotridécanone, odeur à peine musquée; cyclotétradécanone, odeur très nette de musc; cyclopentadécanone, odeur maxima de musc, de la cyclohexa- à la cyclooctadécanone, odeur de musc diminuant lentement, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 399 et 715.

γ) Ces pyrogénations, comme la plupart des opérations aussi brutales, ne donnent pas seulement naissance à la cétone cherchée, mais à d'autres substances, cétoniques ou non; ainsi Ruzicka et Brugger, dans la calcination de l'azélate de calcium, ont trouvé de la cyclohexanone à côté de cyclooctanone (1). Ces mêmes auteurs, dans les produits provenant de la pyrogénation du sébate de thorium, ont caractérisé la cycloheptanone et la méthyloctylcétone à côté de cyclononanone. De plus Aschan (2), dans la pyrogénation de l'acide adipique, a décelé l'acide valérique normal et un acide non saturé à côté de la cyclopentanone; l'acide subérique lui a surtout donné l'acide heptylique normal à côté de subérone et d'un acide monobasique non saturé, etc.; Markownikoff (3) indique que le chauffage de l'acide β-méthyladipique avec de la chaux sodée, conduit à la β-méthylcyclopentanone à côté de cétones inférieures.

Quoi qu'il en soit, cette méthode a été très fréquemment employée soit pour la préparation des cyclanones fondamentales, soit pour l'obtention d'homologues alcoylés; c'est d'ailleurs par ce procédé que ces derniers ont été obtenus tout d'abord.

b) *Méthode de Blanc.* — Elle consiste à chauffer un acide adipique ou pimélique avec de l'anhydride acétique pour le transformer en anhydride que l'on décompose ensuite sous l'influence de la chaleur en acide carbonique et cétone cherchée. Les R^{ts} sont généralement presque théoriques sauf avec les acides adipique et pimélique eux-mêmes pour lesquels ils ne dépassent pas 50 0/0 (4).

2. — *Méthodes par transposition.*

a) *Méthode de Tiffeneau.* — Les études de Tiffeneau sur les phénomènes de transposition trouvent application dans la préparation de certaines alcoylcyclohexanones. Ainsi Le Brazidec (5) traitant le phénylcyclohexène (I) par l'iode et l'oxyde jaune de mercure a obtenu l'iodhydrine du phénylcyclohexanediol-1.2 (II) que le nitrate d'argent a transformé en phényl-2-cyclohexanone-1 (III) par migration phénylique :

$$\text{(I)}\quad C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\diagup\!\!\!\!=\;CH\text{—}CH^2\diagdown\\ \diagdown\;CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{cases}\!CH^2 \;\longrightarrow\; \text{(II)}\quad C^6H^5\text{-}C(OH)\begin{cases}\diagup\;CHI\text{-}CH^2\diagdown\\ \diagdown\;CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{cases}\!CH^2$$

$$\longrightarrow\; \text{(III)}\quad CO\begin{cases}\diagup\;C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH^2\diagdown\\ \diagdown\;CH^2\text{-}CH^2\diagup\end{cases}\!CH^2$$

(1) Ruzicka et Brugger, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 339.
(2) Aschan, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1603.
(3) Markownikoff, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1899, t. **31**, p. 214, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **22**, p. 732, voir aussi Harries et Tank. *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 4555.
(4) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 778-780; 1909, t. **5**, p. 26. — Faltis et Wagner, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **433**, p. 103.
(5) Le Brazidec, *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 97.

cétone également obtenue par transposition du phényl-1-cyclohexène-Δ_1-ol-2 (IV) par simple ébullition avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 :

$$\text{(IV)}\quad C^6H^5\text{-}C\overset{\text{OH-C——CH}^2}{\underset{\text{CH}^2\text{-CH}^2}{\ll}}CH^2 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH\overset{\text{CO—CH}^2}{\underset{\text{CH}^2\text{-CH}^2}{<}}CH^2$$

De la même manière : le phényl-2-méthyl-4-cyclohexène-Δ_1-ol-1 a conduit à la phényl-2-méthyl-4-cyclohexanone-1. Par la même méthode Tiffeneau et Porcher (1) ont obtenu l'α-benzylcyclohexanone à partir de l'iodhydrine préparée par fixation des éléments de l'acide hypoiodeux sur le 1-benzylcyclohexène-1.2, ceci par transposition benzylique.

b) *Méthode de Meerwein.* — Cette méthode représente la transposition des pinacones de formule générale I (2) ou II (3) en 2.2-dialcoylcyclohexanones-1 (pinacones I) ou 2.2-dialcoylcycloheptanones-1 (pinacones II) par chauffage avec de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique fortement dilué :

$$\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\!>\!C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\quad\text{(I)}\qquad\qquad CH^2\!<\!\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\!>\!C(OH)\text{-}C(OH)\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\quad\text{(II)}$$

Mais cette réaction de transposition ne conduit pas toujours uniquement aux cétones susvisées. Avec les corps du type I par ex. on peut obtenir simultanément la cétone endocyclique du type III et la cétone exocyclique du type IV :

$$\text{(III)}\quad \begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \\ |\qquad\qquad | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\!<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\end{matrix}\qquad\qquad \text{(IV)}\quad \begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R\\CO\text{-}R\end{matrix}$$

Les résultats ainsi obtenus avec différents groupes alcoyle sont résumés dans le tableau suivant :

		Corps type III	Corps type IV
Pinacones type I	R = CH^3 (4)	100 0/0	0
	C^2H^5 (5)	10	90 0/0
	C^6H^5 (5)	presque 100 0/0	traces
	n-C^3H^7 (6)	64 0/0	36 0/0
Pinacones type II	R = CH^3 (7)	a donné les deux corps	
	C^2H^5 (6)	0	100 0/0
	C^6H^5 (5)	0	100

(1) Tiffeneau et Porcher, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 326.
(2) Meerwein et Unkel, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 376, p. 152.
(3) Tarbouriech, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 75; *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 12, p. 1515; Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 200.
(4) Meerwein et Unkel, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 376, p. 152.
(5) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 200.
(6) Meerwein et Kremers, *Lieb. Ann.*, 1919, t. 419, p. 121.
(7) Tarbouriech, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 75; *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. 12, p. 1515. — Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 200.

3. — *Création d'un carbonyle sur l'un des atomes de carbone supportant une liaison double* (méthode de Wallach).

Le principe de cette méthode est le suivant : un cyclohexène (ou cyclopentène, ou cycloheptène), par exemple le carbure I (1) est transformé par le nitrite d'amyle et l'acide nitrique à basse température en le nitrosate correspondant II ; celui-ci est converti en l'oxime d'une cyclohexénone III qui est hydrolysée, et la cyclohexénone formée IV est transformée en cyclohexanone V :

```
   CH3                       CH3                         CH3
   |                         |                           |
   C                         C-ONO2                      C
  // \                      /  \                        //  \
CH    CH2          NOH = C      CH2          NOH = C      CH
|     |        ->        |      |        ->        |      ||
CH2   C(CH3)2            CH2    C(CH3)2            CH2    C(CH3)2
  \  /                     \   /                     \   /
   CH2                      CH2                       CH2
   (I)                      (II)                      (III)

          CH3                        CH3
          |                          |
          C                          CH
         / \\                       /  \
       CO   CH                    CO    CH2
   ->  |    |               ->    |     |
       CH2  C(CH3)2               CH2   C(CH3)2
         \  /                       \  /
          CH2                        CH2
          (IV)                       (V)
```

De la même manière le méthyl-1-cycloheptène $\Delta_{1,2}$ a conduit à la méthyl-1-cycloheptanone-2 (2) et le méthyl-1-isopropyl-3-cyclopentène $\Delta_{1,2}$ à la 1-méthyl-3-isopropylcyclopentanone-2 (3).

4. — *Oxydation des cyclanols.*

Les cyclohexanols p. ex. sont facilement oxydés en cyclohexanones par le mélange chromique ou par l'acide chromique en solution acétique (4). Cette oxydation est très brutale avec les premiers

(1) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1902, t. **324**, p. 97.

(2) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **345**, p. 139 ; le carbure servant de matière première ayant été préparé par déshydratation de l'alcool tertiaire engendré par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le cycloheptanone, ceci revient à déplacer le carbonyle, d'un atome à l'atome adjacent.

(3) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **379**, p. 191 ; voir aussi WIELAND et BLEMICH qui ont ainsi préparé la cyclohexanone à partir du cyclohexène, *Lieb. Ann.*, 1921, t. **424**, p. 71.

(4) BECKMANN, *Lieb. Ann.*, 1889, t. **250**, p. 325 ; KNOEVENAGEL, *Lieb. Ann.*, 1897, t. **297**, p. 113 ; *Lieb. Ann.*, 1898, t. **303**, p. 265, etc.

ternes (1) (cyclohexanol et dérivés monométhylés) mais des substitutions en α font immédiatement sentir leur influence ; ainsi le menthol (2) n'est oxydable qu'à 45-50°, l'α.α'-diméthylcyclohexanol a été oxydé à 60° (3). Un fait cependant tout à fait inattendu, étant donné ce qui vient d'être dit sur l'oxydation du menthol, est celui signalé par Bedos (4) ; cet auteur indique que l'α-éthylcyclohexanol n'a pu être oxydé par lui en la cyclohexanone correspondante par l'acide chromique acétique, et l'α-éthylcyclohexanone n'aurait pu encore être obtenue que par déshydrogénation au cuivre réduit à 300°, méthode employée tout d'abord par Sabatier et Senderens (5), puis par Bouveault (6). De même le cyclohexanol et le menthol, chauffés en présence de fer, ont été convertis en cyclohexanone et menthone (7). [Pour mémoire notons que le cyclohexanol a pu être oxydé en cyclohexanone par le chlore et le brome en présence d'eau et de marbre (8) ; rendement 60-65 0/0].

Il convient de mentionner que de nombreux auteurs ont signalé la présence de cyclohexanone à côté de cyclohexanol dans l'hydrogénation du phénol soit par le nickel, soit par le platine, soit en milieu liquide, soit en milieu gazeux (9) ; Vavon et ses collaborateurs ont montré que la cyclohexanone est un terme de passage entre le phénol et le cyclohexanol (10), et Grignard et Mingasson viennent de mettre en lumière (en utilisant le nickel comme catalyseur et en opérant sous pression réduite) que la cyclohexanone se forme par tautomérisation du tétrahydrophénol (énol de la cyclohexanone) (11).

B. — Création des alcoyles (méthodes d'alcoylation).

Plusieurs méthodes permettent la fixation de groupes alcoyles sur une cyclanone, cette fixation se faisant en α par rapport au carbonyle, car elles reposent toutes sur les propriétés des atomes d'hydrogène voisins, influencés par la fonction cétone. Or seuls les atomes d'hydrogène en α paraissent connaître pareille influence, bien que Wallach semble s'être demandé à une certaine époque si la zone

(1) L'oxydation peut cependant être effectuée avec un bon rendement mais il faut refroidir pour modérer la réaction.
(2) Beckmann, *Lieb. Ann.*, 1889, t. **250**, p. 325.
(3) Skita, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2234.
(4) Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 163.
(5) Sabatier et Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **31**, p. 101.
(6) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 123.
(7) Ipatief, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1906, t. **38**, p. 75 ; *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **4**, p. 845.
(8) Kötz et Götz, *Lieb. Ann.*, 1907, t. **358**, p. 183.
(9) Sabatier et Senderens, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1025 ; Sabatier et Mailhe, *Bull. Soc. chim.* 1905 (3), t. **33**, p. 929 ; par contre, Brunel, *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 1268. Sur les sous-produits de cette réaction, voir Schrauth, Wege et Danner, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 260.
(10) Vavon et Détrie, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1231 ; Vavon et Berton, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 296.
(11) Grignard et Mingasson, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. **41**, p. 22.

d'action ne pourrait s'étendre au delà (1). Par suite, lorsqu'on veut avoir une cyclanone alcoylée sur un atome de carbone autre que les atomes en α, il faut s'adresser à d'autres procédés faisant intervenir des matières premières comportant la substitution désirée à l'endroit voulu ; pour une β ou γ-alcoylcyclohexanone, on s'adressera à l'oxydation d'un cyclohexanol préparé par hydrogénation d'un phénol substitué, ou à l'hydrogénation d'une cyclohexénone préparée à partir de composés aliphatiques dûment ramifiés.

Les méthodes d'alcoylation en α représentent quatre types de réactions :

1° La méthode de A. Haller, de sodation à l'amidure de sodium et alcoylation subséquente ;

2° La méthode de sodation au sodium ou à l'éthylate de sodium par substitution d'un atome d'hydrogène placé entre deux CO ;

a) Méthode de Bouveault aux éthers α-cyclanone-carboniques, avec alcoylation suivie d'une décarboxéthylation.

b) Méthode de Kötz aux éthers oxaliques (ou carboniques), avec alcoylation suivie d'une élimination du groupe oxalique (ou carbonique).

c) Méthode de Leser aux acylcyclanones, avec alcoylation suivie d'une élimination du groupe acyle.

3° La méthode de Kötz aux dérivés oxyméthyléniques, l'hydrogénation de ces groupements oxyméthyléniques conduisant à des dérivés méthylés ;

4° La méthode de Bouveault et Chéreau qui consiste à faire réagir un halogénure d'alcoylmagnésium sur une cyclanone chlorée.

•

1. — *Méthode à l'amidure de sodium (méthode de A. Haller).*

La méthode d'alcoylation des cétones découverte par A. Haller (2) s'applique avec grand succès aux cyclopentanones et cyclohexanones (et peut-être aussi à d'autres cyclanones) ; elle peut être rendue schématiquement par les équations (3) :

$$-CH^2-CO-CH^2- + NaNH^2 = -CH^2-CO-CHNa- + NH^3$$
$$-CH^2-CO-CHNa- + RI = NaI + -CH^2-CO-CHR-$$

Cependant toutes les alcoylations ne se font pas avec la même facilité ; le développement de l'alcoylation dépend de la nature du noyau (cyclopentanique ou cyclohexanique), de la charge existant en α, β ou γ par rapport au carbonyle, de la nature de l'alcoyle qu'on désire fixer. Lorsqu'un groupe alcoyle déterminé figure déjà

(1) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1899, t. **305**, p. 242. Nous n'avons rien observé de semblable avec l'α-tétraméthylcyclohexanone (A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* 1926, (4), t. **39**, p. 358) cependant Bodroux et Taboury (*C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1840) ont montré que le brome agissant sur l'α-méthylcyclohexanone et sur l'α-méthyl-γ-méthylcyclohexanone, donne naissance à un dérivé tétrabromé, sans en fournir d'ailleurs la constitution. Or on ne pouvait a priori attendre qu'un dérivé tribromé.

(2) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139 ; 1905, t. **140**, p. 127 et 130.

(3) La réaction doit, dans l'ensemble, être plus compliquée, comme il sera indiqué plus loin.

dans la molécule à alcoyler, la réaction d'alcoylation est d'autant meilleure que cet alcoyle est plus rapproché du carbonyle ; de plus, dans le traitement des homologues inférieurs d'une série, elle s'accompagne d'une réaction de condensation qui disparaît lorsque la cétone-matière première comporte deux groupes alcoyle en α. Généralement l'alcoylation se poursuit sans difficulté à satiété ; toutefois, dans certains cas, l'ultime alcoylation est beaucoup plus difficile que les autres (tétraméthylation de la cyclohexanone) (1), dans d'autres elle devient même impossible [méthylation de la menthone (2) allylation de l'α-méthylcyclopentanone (3)]. La considération de l'importance des différentes réactions de condensation donne une mesure *grossière* de la facilité relative d'alcoylation dans les différents cas, car la partie non condensée n'est que plus ou moins alcoylée suivant les essais réalisés (13).

Cétone	Quantité de produits de condensation 0/0 (12)				
	Méthylation	Ethylation	Allylation	Isopropylation	eau (13)
Cyclopentanone	70 (4)	»	16 (4)	»	?
α-Méthylcyclopentanone..	0,5 (4)	40 (4)	90 (5)	»	traces
β-Méthylcyclopentanone..	55 (5)	»	8 (5)	»	50 0/0
α'-Méthyl-β-méthylcyclopentanone	0 (5)	»	»	»	traces
Cyclohexanone..........	20 (6)	14 (6)	23 (7)	»	< 5 0/0 (40 0/0 dans un cas)
α-Méthylcyclohexanone...	2 (8)	6 (8)	2 (7)	10 (10)	< 2 0/0
β-Méthylcyclohexanone...	10 (9)	29 (9)	7,5 (7)	66 (11)	< 5
γ-Méthylcyclohexanone...	16 (9)	50 (9)	15 (7)	75 (11)	< 10

(1) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199 ; A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1927, mémoire en cours d'impression.

(2) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199 ; (3) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298. Ce résultat est tout à fait inattendu ; (4) Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 596 ; A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298 ; (5) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1616 ; (6) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199 ; (7) R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1900 ; *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t. **16**, p. 141 ; (8) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 179 ; (9) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **157**, p. 737 ; (10) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* 1927, mémoire en cours d'impression ; (11) A. Haller et R. Cornubert, essais non publiés.

(12) Une benzylation a été ainsi effectuée par Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 325 ; une autre par Boedtker, *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 356.

(13) La réaction d'alcoylation ne nous semble pas aussi simple que

Mais cette méthode si intéressante par sa généralité et sa facilité d'exécution présente l'inconvénient de donner des mélanges, les uns séparables par distillation fractionnée (homologues éthylés, allylés), les autres inséparables par distillation fractionnée (homologues méthylés, isomères), mais séparables éventuellement par des méthodes chimiques : séparation de l'α.α- et de l'αα'-diméthylcyclohexanones par cristallisation fractionnée des semicarbazones (1), séparation de l'ensemble de ces deux cétones, de l'α.α.α' triméthyl-

nous l'avons indiqué en débutant, plus exactement la génération du produit de condensation ne nous apparait pas clairement ; elle ne semble dans tous les cas pas nécessairement due à une action condensante de l'amidure de sodium. Deux ordres de faits viennent d'après nous, à l'appui de notre manière actuelle de voir : 1° si le produit de condensation (qu'on trouve au moins partiellement alcoylé) se faisait sous l'influence de l'amidure de sodium au cours de la sodation, la quantité de ce produit, pour une cétone donnée, serait toujours la même, quelle que soit l'alcoylation réalisée ensuite, ce qui est en opposition avec les faits, puisqu'elle est d'autant plus forte que l'alcoyle à fixer est plus lourd ; l'iodure d'alcoyle semble donc jouer un rôle (qui ne nous apparait pas et que nous cherchons actuellement à préciser) ; 2° s'il en était ainsi, le traitement par l'eau du dérivé sodé, fournirait la même quantité de dérivé condensé ; or l'action de l'amidure de sodium sur diverses cyclanones donnant le dérivé sodé de ces cétones, est telle que l'action de l'eau régénère pour ainsi dire intégralement la cétone initiale et qu'on ne trouve généralement qu'une très petite quantité, voire même des traces, de produits de condensation. Toutefois, en répétant cet essai avec la cyclohexanone, nous avons pu engendrer un produit de condensation avec un rendement appréciable (voir colonne 5 du tableau), (ce produit de condensation non alcoylé est un mélange de plusieurs corps). Étant donné que la soude, impureté inévitable de l'amidure, au moins à l'état de traces, ne provoque pas ces condensations dans les conditions de l'expérience, étant donné que l'hydrure de calcium réalise très aisément la condensation des cétones sur elles-mêmes (Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1920 (4), t. **27**, p. 118 ; *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1168 ; 1919, t. **169**, p. 62 ; 1921, t. **172**, p. 686 ; Godchot et Brun, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 538) ; étant donné enfin que l'amidure de sodium industriel renferme presque toujours de l'hydrure de sodium (A. Guntz et Benoist, *Bull. Soc. chim.* 1926 (4), t. **39**, p. 979), nous nous demandons si l'hydrure de sodium ne serait pas la cause de ces phénomènes inconstants de condensation dont nous poursuivons l'étude.

Il faut noter d'ailleurs que les cyclanones peu chargées en α, peuvent donner des produits de condensation sous l'influence de divers réactifs : acide chlorhydrique (Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1595, 2955 ; 1897, t. **30**, p. 1094 ; 1907, t. **40**, p. 70) ; acide sulfurique (Mannich, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 153) ; éthylate de sodium (Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2955 ; Wallach et Ost, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **389**, p. 169 ; Borsche et Meisz, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 190) ; potasse en solution concentrée (Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.* 1913 (4), t. **13**, p. 17) ; nickel en présence d'hydrogène (Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.* 1911 (4), t. **11**, p. 92.

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 358 ; 1927, mémoire en cours d'impression.

et de l'α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanone par oximation fractionnée (1).

L'étude de la méthylation (2), de l'éthylation (2), de l'allylation (3) de l'α-méthylcyclohexanone, de la méthylation de l'α-méthylcyclopentanone (4), de la diallylation de la γ-méthylcyclohexanone (5) a montré que la dialcoylation conduit à un mélange de 85-95 0/0 de dérivé dissymétrique I et de 15-5 0/0 de dérivé symétrique II (6).

(I) [cyclohexane ring] C<R R' / CO (II) R-CH [cyclohexane ring] CH-R' / CO

De plus l'étude du mécanisme de l'alcoylation supérieure de l'α-méthylcyclohexanone nous a montré qu'il y avait ensuite production de triméthylcyclohexanone, puis de tétraméthylcyclohexanone et non d'un mélange de ces deux cétones (7).

2. — *Méthode de Bouveault d'alcoylation des éthers α-cyclanonecarboniques.*

Les diacides de la série adipique, soit à l'état d'acide, soit à l'état de sel, nous ont déjà fourni des cyclanones par création d'un carbonyle (méthode de Boussingault, méthode de Blanc); à l'état d'éthers, ils peuvent encore engendrer des dérivés cyclaniques. Dieckmann (8) traitant l'adipate et le pimélate d'éthyle par le sodium, a ainsi obtenu le cyclopentanone- et le cyclohexanone-carbonates d'éthyle (I) et (II) dont la décarboxéthylation conduit à la cyclopentanone et à la cyclohexanone (9) :

(I) [cyclopentane ring] —$COOC^2H^5$ / CO (II) [cyclohexane ring] —$COOC^2H^5$ / CO

(1) R. Cornubert, Société chimique de France, Nancy, séance du 18 décembre 1926.

(2) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 700 et 973; 1925, t. **180**, p. 1988; 1925, t. **181**, p. 81, *Bull. Soc. chim.*, 1927, mémoire en cours d'impression.

(3) Cornubert et Le Bihan, travaux non publiés.

(4) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 1724.

(5) R. Cornubert et H. Le Bihan, travaux non publiés. De plus la proportion relative des deux cétones symétrique et dissymétrique semble dépendre de la nature de l'halogène de l'halogénure d'alcoyle utilisé.

(6) Par contre Martine, *Ann. Chim. Phys.* 1904 (8), t. **3**, p. 49 déclare que l'alcoylation de la menthone se fait symétriquement et non dissymétriquement. Nous reprenons cette étude en collaboration avec M. Humeau, car, à notre avis, les arguments de Martine ne sont plus suffisants aujourd'hui.

(7) R. Cornubert, travaux non publiés.

(8) Dieckmann, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 102.

(9) Meerwein a ainsi obtenu la cyclopentanone avec un rendement quantitatif par chauffage avec de l'eau sous pression à 200° (*Lieb. Ann.*, 1913, t. **398**, p. 242.

Bouveault (1) a utilisé ces éthers cétoniques pour faire des alcoylcyclanones ; à cet effet il en prépare le dérivé sodé qu'il fait réagir avec un iodure d'alcoyle, ce qui donne l'α-alcoylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle III, qu'une décarboxéthylation transforme en α-alcoylcyclopentanone IV :

(III) cycle pentagonal, CO ; R, $COOC^2H^5$ (IV) cycle pentagonal, CO ; —R

Cette méthode peut cependant conduire à des mélanges, Dieckmann et Groeneveld (2) ayant montré que le produit de cyclisation du β-méthyladipate d'éthyle contient surtout l'éther cétonique V à côté de l'isomère VI :

(V) CH^3, $COOC^2H^5$, CO   (VI) CH^3, C^2H^5OOC, CO

On peut ainsi obtenir des α-monoalcoylcyclopentanones ou hexanones, p. ex. α-méthylcyclopentanone (3), menthone (4), β-méthyl-α'-méthylcyclopentanone (5).

Mais en répétant une deuxième fois ce cycle d'opérations, on parvient aux α.α'-dialcoylcyclanones. Les éthers du type III sont en effet coupés par l'éthylate de sodium en dérivés des acides α-alcoyladipiques (ou piméliques) qu'une nouvelle cyclisation, alcoylation et décarboxéthylation transforme en α.α'-dialcoylcyclanone (6). On a ainsi préparé par exemple l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone (7), l'α-méthyl-α'-méthylcyclopentanone (8).

L'alcoylation se réalise de façon plus ou moins aisée suivant l'alcoyle qu'on fixe ; la méthylation se fait très facilement à froid, mais l'isopropylation ne s'effectue qu'à chaud ; quant à l'isobutylation du β-méthylcyclopentanone-α'-carbonate d'éthyle, elle a conduit au β-méthyladipate d'éthyle et au β-méthylisobutyladipate d'éthyle (9).

Malheureusement cette réaction d'alcoylation ne donne que des

(1) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 1021 ; voir aussi Dieckmann, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **317**, p. 27.

(2) Dieckmann et Groeneveld, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 599.

(3) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 1021 ; Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 432 et suiv.

(4) Einhorn et Klages, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3793.

(5) Zelinsky, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1903, t. **35**, p. 564 ; *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **32**, p. 717.

(6) Dieckmann, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **317**, p, 27 ; Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 432 et suiv.

(7) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 432.

(8) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* 1926 (4), t. **39**, p. 1621.

(9) Dieckmann, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **317**, p. 40. Quand l'alcoylation ne se produit pas sans coupure au sein de l'alcool, on peut faire réagir l'iodure d'alcoyle sur le dérivé sodé de l'éther cétone-carbonique.

cyclopentanones, cyclohexanones et cycloheptanones car la cyclisation des éthers azélaïques et sébaciques a été tentée sans succès (1).

3. — *Méthode de Kötz aux éthers oxaliques (et carboniques).*

Kötz et Hesse (2) condensant la β-méthylcyclohexauone et l'éther oxalique en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, ont obtenu le β-méthylcyclohexanone-α'-oxalate d'éthyle I (sans caractériser de β-méthylcyclohexanone-α-oxalate d'éthyle) :

(I) CH^3 ; CO ; $CO\text{-}COOC^2H^5$

(II) CH^3 ; CO ; $COOC^2H^5$

(III) CH^3 ; CO ; C ; $COOC^2H^5$; C^3H^7

(IV) CH^3 ; CO ; C^3H^7

Ces auteurs, chauffant ensuite cet éther I à l'ébullition à la pression atmosphérique, ont observé un départ d'oxyde de carbone et la formation de l'éther carbonique II qui, traité par l'éthylate de sodium et l'iodure d'isopropyle, a engendré l'éther alcoylé III qu'une saponification par la potasse a transformé en menthone IV. Il n'est cependant pas nécessaire de transformer le groupe oxalique en groupe carbonique; l'éther oxalique peut être alcoylé directement (3).

La facilité d'alcoylation dépend toujours de l'alcoyle qu'on fixe ; ainsi l'α-méthylcyclohexanone-α'-carbonate d'éthyle, sodé par l'éthylate de sodium en solution alcoolique, se laisse aisément méthyler, difficilement éthyler, et très difficilement isopropyler (4), les facilités relatives de saponification ultime se présentant avec les mêmes caractères : facile pour le dérivé méthylé, plus difficile pour le dérivé éthylé, difficile pour le dérivé isopropylé (5).

Mais l'éthylate de sodium conduit quelquefois à des déboires ; ainsi l'α-méthylcyclohexanone (et d'une manière générale les cétones α-alcoylées) ne peut être méthylée en utilisant l'éthylate de sodium

(1) Dieckmann, *Lieb. Ann*, 1901, t. 317, p. 48.

(2) Kötz et Hesse, *Lieb. Ann.*, 1905, t. 342, p. 306.

(3) Kötz et Blendermann, *D. ch. G.*, 1902, t. 45, p. 3702 ; *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. 88, p. 257 ; Kötz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 348, p. 91 ; Kötz, Nussbaum et Takens, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1914, t. 90, p. 357.

(4) Kötz et Hesse, *Lieb. Ann.*, 1905, t. 342, p. 324 ; *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 3796 ; Kötz, *Lieb. Ann.*, 1907, t. 357, p. 192 ; voir aussi Kötz et collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 350, p. 213 et 221.

(5) Kötz, *Lieb. Ann.*, 1907, t. 357, p. 192. Les influences sont les mêmes pour la coupure acide par l'éthylate de sodium en milieu alcoolique ; éther méthylé : coupure quantitative, éther éthylé, rendement moins bon, éther isopropylé, traces. Avec l'éther isobutylé, la coupure acide réapparait.

car ce dernier conduit à une lactone de formule I ou II (1).

(I) C_6H_4 — C-CH^3 ; C——O ; CH-CO-CO

(II) C-CH^3 ; C—O ; C C—CO ; OH

Il faut alors employer le méthylate de sodium (2). Tchougaef et Stcherbina signalent également une réaction anormale avec la menthone sous l'influence de l'éthylate de sodium (3).

4. — *Méthode de Leser aux acylcyclanones.*

Elle repose sur le même principe que les deux méthodes précédentes, substitution, par du sodium, d'un atome d'hydrogène se trouvant entre deux groupes carbonyle. L'α'-acétyl-β-méthylcyclohexanone I obtenue à partir de la β-méthylcyclohexanone par action de l'éther acétique et du sodium, traitée par le sodium puis par l'iodure de méthyle, a donné une cétone méthylée II qu'un traitement à la potasse a converti en α'-méthyl-β-méthylcyclohexanone III :

(I) CH^3-CO— ; CH^3 ; CO

(II) CH^3-CO-C ; CH^3 ; CH^3 ; CO

(III) CH^3 ; CH^3 ; CO

La méthylation s'effectue bien, mais l'éthylation conduit à de mauvais résultats et l'isopropylation est pour ainsi dire inexistante à cause de la température nécessaire pour le développement de la réaction, supérieure à la température de destruction de la dicétone (4).

5. — *Méthode de Kötz aux dérivés oxyméthyléniques* (5).

Claisen (6) faisant agir les éthers formiques sur des cétones comportant un groupe CH^2 en α par rapport au CO, a découvert les dérivés oxyméthyléniques : ainsi fut préparée rapidement l'oxyméthylène-menthone (7) et Wallach obtint bientôt les dérivés oxy-

(1) Kötz et Meyer, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. **88**, p. 261.
(2) Kötz et Blendermann, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. **88**, p. 257.
(3) Tchougaef et Stcherbina, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 1899, t. **31**, p. 981; *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3), t. **24**, p. 663.
(4) Leser, *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 196.
(5) Kötz et Schaeffer, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1952; *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. **88**, p. 604.
(6) Claisen, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 533.
(7) Bishop, Claisen et Sinclair, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **277**, p. 75; 1894, t. **279**, p. 59; 1894, t. **281**, p. 331; 1897, t. **297**, p. 20; Wislicenus, *Lieb. Ann.*, 1908, t. **363**, p. 347.

méthyléniques d'un grand nombre de cétones hydroaromatiques (1). La transformation de ces dérivés oxyméthyléniques en dérivés méthylés sans altération du carbonyle, a été réalisée par Kötz et Schaeffer grâce à la méthode catalytique au palladium colloïdal. Les cétones suivantes ont été ainsi méthylées : cyclohexanone, α-méthyl- et β-méthylcyclohexanones, cyclopentanone, menthone. La réduction du dérivé oxyméthylénique de la menthone a présenté de bien plus grandes difficultés, mais une modification du mode opératoire a permis d'atteindre un bon rendement.

6. — *Méthode de Bouveault et Chéreau aux magnésiens.*

Ces auteurs ont constaté qu'en traitant l'α-chlorocyclohexanone par des magnésiens, on a des α-alcoylcyclohexanones (2) conformément à l'équation :

$$\underset{CO}{\bigcirc}{}_{Cl} + RMgI = \underset{CO}{\bigcirc}{}_{R} + MgICl$$

7. — *Méthode de Wallach.*

Pour mémoire indiquons que Wallach a alcoylé la cycloheptanone en faisant l'alcool tertiaire par traitement de cette cétone par l'iodure de méthylmagnésium, déshydratant en méthyl-1-cycloheptène $\Delta_{1.2}$ et créant un groupe carbonyle sur le carbone-2 comme il a été indiqué précédemment, ce qui conduit à l'α-méthylcycloheptanone (3).

En résumé, les cinq dernières méthodes n'ont encore permis de fixer qu'un groupe alcoyle en α, tandis que la méthode de Bouveault aux éthers cyclanonecarboniques permet d'alcoyler une ou deux fois en α, ou α et α', les deux groupes fixés pouvant être identiques ou différents. Au contraire la méthode de A. Haller à l'amidure de sodium permet presque toujours de substituer tous les atomes d'hydrogène en α par rapport au carbonyle. Toutefois, la septième méthode doit être susceptible de répétition et doit permettre la synthèse de cétones substituées vicinalement.

C. — Méthodes diverses.

Il existe encore un certain nombre de méthodes plus ou moins générales qui ne rentrent pas dans les cadres précédents et que nous allons décrire rapidement.

(1) Wallach, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 33, *Lieb. Ann.*, 1903, t. 329, p. 109.
(2) Bouveault et Chéreau, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 1086 ; Godchot et Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 691 ; 1926 (4), t. 39, p. 95.
(3) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 345, p. 139.

1. — *A partir de cyclohexénones.*

Ces cétones peuvent avoir des liaisons doubles endocycliques (cyclohexénones proprement dites) ou exocycliques (combinaisons benzylidéniques, dérivés allylés, cyclylidènecyclanones).

L'hydrogénation des cyclohexénones proprement dites peut être effectuée ou bien par le sodium et l'alcool, ou bien par le sodium et l'éther humide (et l'on obtient alors des cyclohexanols qu'on oxyde en les cyclohexanones correspondantes par le mélange chromique) (1), ou bien catalytiquement, ce qui donne directement les cétones (2). L'acide iodhydrique en solution acétique cristallisable conduit aussi au résultat cherché, mais avec de mauvais rendements (3).

De même la transformation des combinaisons benzylidéniques en cétones benzylées peut être effectuée soit à l'amalgame de sodium (4), soit catalytiquement (5), (nickel, platine, etc). Le passage des groupes allylés en groupe *n*-propylés par catalyse (nickel, platine, etc.) s'effectue très bien (6) et il en est de même de celui des cyclylidènecyclanones en cyclylcyclanones (7) et de celui du groupe isopropylidène en groupe isopropyle (8).

2. — *Par cyclisation de produits aliphatiques.*

Le rhodinal a pu être cyclisé en menthone (9), l'acétylméthylhepténone en α-acétyl-β.β-diméthylcyclohexanone que la potasse aqueuse transforme en β.β-diméthylcyclohexanone (10).

3. — *Méthodes diverses.*

Un certain nombre de cyclanones ont été obtenues par des méthodes variées :

(1) Knoevenagel, *Lieb. Ann.* 1896, t. **284**, p. 141; 1897, t. **297**, p. 113 et 194; 1898, t. **303**, p. 259; Zelinsky, *D. ch. G.*, **1897**, t. **30**, p. 1534.

(2) Vavon, *Bull. Soc. chim.*, 1912 (4), t. **11**, p. 309; Wallach, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **397**, p. 181; *Lieb. Ann.*, 1917, t. **414**, p. 219; Willstaetter et Waser, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3424.

(3) Knoevenagel, *Lieb. Ann.*, 1897, t. **297**, p. 183.

(4) Tétry, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. **27**, p. 305.

(5) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1739.

(6) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1739; R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **159**, p. 75; *Ann. de Chim.* 1921 (9), t. **16**, p. 187; Wallach, *Lieb. Ann.*, 1917, t. **414**, p. 219; Kötz, Nussbaum et Takens *Journ. f. prakt. Ch.*, 1914, t. **90**, p. 357.

(7) Godchot et Taboury, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 881; *Bull. Soc. chim.*, 1911 (4), t. **11**, p. 92; 1920 (4), t. **27**, p. 118; *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 62; *C. R.*, 1919, t. **156**, p. 1168; Godchot, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 686; Godchot et Brun, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 377.

(8) Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 377.

(9) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3), t. **23**, p. 463. De même le citronellal a été cyclisé en isopulégol (Tiemann, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 913; Labbé, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 1023.

(10) Leser, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 546.

La cyclopentanone a été isolée à partir du bromure de vinyltriméthylène par chauffage avec de l'oxyde de plomb et de l'eau (1), ainsi qu'à partir de la chlorhydrine du méthylèuecyclobutane (2).

La cyclohexanone a été préparée par traitement du dimagnésien du dibromo-1.5-pentane sous l'influence de l'acide carbonique (3); elle a pu aussi être obtenue à partir de la cyclohexylamine (4).

L'α.α-diméthyl- et la γ.γ-diméthylcyclohexanoues ont été préparées par traitement des *o*- et *p*-méthylphénol, par le chloroforme et un alcali (5).

L'α-méthylcyclopentanone a pu être isolée à partir de l'acide camphorique (6), l'αα-diméthyl-β-méthylcyclopentanone à partir de l'acide bromodihydro-α-campholytique (7), l'α-méthyl-β.β-diméthylcyclopentanone à partir de composés aliphatiques (8), une diméthylcyclohexanone par réduction du trimère du diacétyle par l'amalgame de sodium (9), etc.

D. — Passage d'une alcoylcyclanone a une autre alcoylcyclanone, déplacement du CO dans un noyau déterminé.

Wallach et Franke ont réalisé à deux reprises le passage d'une β-méthyl- à une α-méthylcyclohexanone par un procédé qui revient finalement à créer un carbonyle sur une liaison double (voir précédemment). Partant de la β-méthylcyclohexanone (10) qui a été transformée en β-méthylcyclohexanol, ces auteurs ont réalisé le cycle suivant de réactions :

CH^3 — CHOH $\xrightarrow{a}$ CH^3 — CH=CH $\xrightarrow{b}$ CH^3 $\xrightarrow{c}$ CH^3 — ONO^2 =NOH $\xrightarrow{d}$

CH^3 =NOH $\xrightarrow{e}$ CH^3 CO $\xrightarrow{f}$ CH^3 CHOH $\xrightarrow{g}$ CH^3 CO

Dans la réaction *b*, la migration de la liaison double s'effectue aussi bien sous l'influence de la température élevée que sous celle des réactifs utilisés dans la déshydratation. De la même manière

(1) Gustavson et Bulatoff, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1897, t. 56, p. 93.
(2) Demianof et Dojarenko, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2730.
(3) Grignard et Vignon, *Bull. Soc. chim.* 1907 (4), t. 1, p. 854.
(4) Mignonac, *Bull. Soc. chim.* 1922, (4), t. 31, p. 236.
(5) v. Auwers et Lange, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 401 p. 303.
(6) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1904, t. 331, p. 319.
(7) Noyes et Patterson, *Am. chem. Journ.*, 1902, t. 27, p. 425.
(8) Noyes, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2288.
(9) Diels et Jost, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3290.
(10) Wallach et Franke, *Lieb. Ann.*, 1903, t. 329, p. 368; *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2822.

la β-méthyl-β'-diméthylcyclohexanone a été convertie en α-méthyl-γ-diméthylcyclohexanone (1).

E. — Méthodes de gradation et dégradation cycliques.

Par ces mots nous entendons le passage d'une cyclopentanone à une cyclohexanone par exemple et le phénomène inverse.

1° *Méthode de gradation cyclique.*

Wallach (2) a pu réaliser la gradation : cyclopentanone → cyclohexanone → cycloheptanone → cyclooctanone, en effectuant trois fois la série suivante d'opérations :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \xrightarrow[\text{d'acide} + NH^3]{\text{chlorure}} \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH^2$$

$$\xrightarrow[\text{alcali}]{Br +} \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \xrightarrow[NO^2Na]{\text{en sol. acétique}} \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ (CH^2)^{n+1} \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> CHOH$$

$$\xrightarrow[\text{chromique}]{\text{oxydation}} \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ (CH^2)^{n+1} \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!> CO$$

l'acide initial s'obtenant par action de l'éther bromacétique et du zinc sur la cyclopentanone (*Lieb. Ann.*, 1902, t. **323**, p. 159 ; 1906, t. **347**, p. 321). Ruzicka et Brugger (3), de leur côté, ont réalisé le passage de la cyclooctanone à la cyclononanone (et comparativement celui de la cyclohexanone à la cycloheptanone) par la méthode suivante :

$$\text{(cyclo)}\!>\!CO \xrightarrow{CNH} \text{(cyclo)}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \xrightarrow[\text{thionyle}]{\text{chl. de}} \text{(cyclo, =)}\!-\!CN \xrightarrow[\text{alcool}]{Na +} \text{(cyclo)}\!-\!CH^2\text{-}NH^2$$

la transformation en la cétone cycliquement homologue s'effectuant comme dans les travaux de Wallach. Ces auteurs ont observé que le passage de la cyclohexanone à la cycloheptanone s'effectuait plus aisément que celui de la cyclooctanone à la cyclononanone.

(1) Wallach et Franke, *Lieb. Ann.*, 1902, t. **324**, p. 112.
(2) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1907, t. **353**, p. 318.
(3) Ruzicka et Brugger, *Helv. ch. Acta*, 1926, t. **9**, p. 399.

2° *Méthode de dégradation cyclique.*

Une première méthode est celle de Wallach de transformation des cyclohexanones en cyclopentanones dont le principe est le suivant (1) : la cyclohexanone est transformée en dérivé dibromé que la potasse convertit en cyclohexénolone qui est amenée ensuite, par traitement à la potasse, à l'état d'acide oxycarbonique qu'une oxydation par le peroxyde de plomb en milieu sulfurique dilué transforme en cyclopentanone. Wallach a appliqué cette méthode à neuf cyclohexanones ; avec l'α-méthyl-cyclohexanone p. ex. on a les transformations suivantes :

$$\text{(CH}^3\text{, Br, CO, Br)} \rightarrow \left(\text{CH}^3\text{, OH, CO, OH}\right) \rightarrow \text{(CH}^3\text{, CO, OH)} \rightarrow$$

$$\text{(CH}^3\text{, } <^{OH}_{COOH}\text{)} \rightarrow \text{(CH}^3\text{, CO)}$$

Une deuxième méthode consiste à transformer une cyclohexanone en l'acide adipique correspondant par oxydation et à cycliser en cyclopentanone (2).

Chapitre II. — Cyclopropanone et cyclobutanones.

La cyclopropanone a été obtenue par Ingold par action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide cyclopropanol-1.2-dicarbonique (3) :

$$CH^2 < \begin{matrix} C(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ CH\text{-}CO^2H \end{matrix} \rightarrow CH^2 < \begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$$

Aucun dérivé alcoylé n'en a encore été décrit, au moins à notre connaissance.

La cyclobutanone a été isolée par différents auteurs :

a) Par Kijner à partir de l'amide bromotétraméthylènecarbonique (4) :

(1) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1918, t. **414**, p. 296.
(2) Voir p. ex. Martine, *Ann. chim. Phys.*, 1904 (8), t. **3**, p. 49.
(3) Ingold, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 329.
(4) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1903, t. **35**, p. 1014 ; *Bull. Soc. chim.* 1904, (3) t. **32**, p. 1164. *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1905, t. **37**, p. 106 ; *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), t. **36**, p. 847 ; *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1907, t. **39**, p. 922 ; *Bull. Soc. chim.*, 1909 (4), t. **6**, p. 308.

$$\begin{array}{l} CH^2-C<^{Br}_{CONH^2} \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH^2-C<^{Br}_{NH^2} \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \\ \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{l} CH^2-C=NH \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{array} \\ \\ \begin{array}{l} CH^2-C<^{OH}_{NH^2} \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \searrow \\ \\ \nearrow \end{array} \begin{array}{l} CH^2-CO \\ | \quad\quad | \\ CH^2-CH^2 \end{array} + NH^3$$

b) Par Demianoff (1), à partir de la cyclopropylméthyl-amine :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \quad\quad > CH-CH^2-NH^2 \\ CH^2 \end{array} \xrightarrow{NO^2H} \text{mélange d'alcools} \xrightarrow[\text{chromique}]{\text{oxydation}} \begin{array}{l} \nearrow \text{ald. triméthylène-carbonique} \\ \searrow \text{cyclobutanone} \end{array}$$

c) Par Demianoff (2) à partir du vinyltriméthylène; carbure ⟶ nitrosite ⟶ diamine + cyclobutanone,

d) Par Demianoff et Tchikiroff (3), par oxydation permanganique du vinyltriméthylène ce qui donne un glycol à côté duquel on trouve de petites quantités de cyclobutanone.

e) Par Demianoff et Dojarenko (4), par décomposition pyrogénée de l'acide oxy-1-cyclobutanecarbonique-1.

Des cyclobutanones substituées ont été signalées, telles l'isopropyl-2-cyclobutanone (5) obtenue à partir de l'isopropylidène-2-cyclobutanone, et une triphénylcyclobutanone qui a été isolée par Staudinger et Rheiner (6), par action du diphénylcétène sur le styrolène :

$$\begin{array}{l} (C^6H^5)^2C=C=O \\ + \\ C^6H^5-CH=CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (C^6H^5)^2C-CO \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C^6H^5-CH-CH^2 \end{array}$$

Toutes ces méthodes de préparation sont donc nettement différentes de celles connues pour les cyclopentanones et cyclohexanones. L'application de ces dernières aux dérivés susceptibles d'engendrer des cyclopropanones et des cyclobutanones n'aurait-elle pas été tentée? Nous allons voir qu'elle l'a été effectivement et que, si elle n'a pas conduit à des résultats intéressants quant aux rendements, elle a permis de réaliser des essais qui ont conduit à des conclusions en accord avec des études théoriques que nous retrouverons dans la troisième partie. Nous examinerons successivement

(1) Demianof, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 4393.

(2) Demianof, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 915.

(3) Demianof et Tchikirof, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1911, t. **43**, p. 507; *Bull. Soc. chim.*, 1912 (4), t. **12**, p. 43.

(4) Demianof et Dojarenko, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 2737.

(5) Lebedef, *Journ. Soc., phys. chim. R.*, 1911, t. **43**, p. 820; *Bull. Soc. chim.*, 1912 (4), t. **12**, p. 342.

(6) Staudinger et Rheiner, *Helv. chim. Acta*, 1924, t. **7**, p. 8.

l'application de la méthode de Boussingault-Wislicenus et celle de la méthode de Dieckmann.

1° *Méthode de Boussingault-Wislicenus.* — A en juger par ce que nous avons déjà vu sur cette méthode, la calcination du succinate de calcium devrait donner la cyclopropanone ; il n'en est rien. Feist, qui a réalisé cette opération le premier, a indiqué qu'elle conduit à la cyclohexanedione-1.4 (1); Metzner et Vorländer (2) qui l'ont reprise ensuite, ont obtenu de la cyclopentanone à côté de furane et d'autres produits.

Avec l'acide glutarique qui aurait dû fournir la cyclobutanone, Kon (3) a caractérisé l'acétone et uue cétone ayant l'odeur de la cyclohexanone.

Il y a donc une grande différence de comportement entre les acides succinique et glutarique d'une part, les acides adipique et pimélique d'autre part; les deux premiers donnent des anhydrides et pas de cétones, les deux derniers engendrent des cétones et pas d'anhydride. Kon (3) a par suite étudié des corps de stabilité intermédiaire dans le domaine des acides glutariques substitués. Il a ainsi examiné le comportement des sels de calcium de l'acide β-méthylglutarique et de différents acides β.β-dialcoyl-glutariques (β.β-diméthyl- et β.β-diéthylglutariques, cyclopentane-, cyclohexane- et cycloheptane-gem-diacétates de calcium).

Avec l'acide β-méthylglutarique l'auteur a isolé environ 15 0/0 d'acétone, de la méthylpropylcétone, et une cétone qui a paru être la β-méthylcyclohexanone inactive. Dans ce cas, comme dans celui de l'acide glutarique, il n'a pu être acquis de preuve de la production première de cétones cyclobutaniques. Avec les acides β.β-dialcoylglutariques, au contraire, la formation intermédiaire de cétones cyclobutaniques a pu être mise en lumière.

Avec l'acide β.β-diméthylglutarique l'auteur a obtenu le produit d'isomérisation de la β.β-diméthylcyclobutanone et les produits de décomposition de ce dernier :

$(CH^3)^2C—CH^2$
$\quad|\qquad|$
CH^2-CO → $(CH^3)^2C=CH-CO-CH^3$

→ $CH^3—CO—CH^3$ 30 0/0

→
$\qquad CH^2$
$(CH^3)^2C \quad C-CH^3$
$\quad|\qquad\|$ 33 0/0
$CH^2 \quad CH$
$\qquad CO$

→ $(CH^3)^2C=CH^2$ 5 0/0

(1) Feist, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 738.
(2) Metzner et Vorlander, *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 1885.
(3) Kon, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 810. A la suite de ce travail expérimental, Ingold développe des considérations théoriques et calcule un « nombre de formation critique » pour la formation des cétones cycliques.

L'acide ββ-diéthylglutarique a conduit au produit d'isomérisation $\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^3-CH \end{matrix}\!\!>\!C-CH^2-CO-CH^3$ et aux produits de décomposition $CH^3-CO-CH^3$, $CH^3-CH^2-CO-CH^2-CH^3$ et $(C^2H^5)^2C{=}CH^2$.

Quant aux acides cyclopentane, hexane, et heptanediacétiques, ils ont donné respectivement les produits d'isomérisation : cyclopenténylacétone, cyclohexénylacétone et cycloheptenylacétone, p. ex. :

$$CH^2\!\!<\!\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \end{matrix} \rightarrow CH^2\!\!<\!\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CO$$

$$\rightarrow CH^2\!\!<\!\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH \end{matrix}\!\!>\!C-CH^2-CO-CH^3$$

Il nous faut ajouter que Jakovleff et Beltzoff (1), déclarent avoir obtenu de petites quantités de diméthyl- et diéthylcyclobutanones par pyrogénation des diméthyl- et diéthylglutarates de baryum, à côté respectivement de diéthylcétone et de dipropylcétone.

2° *Méthode de Dieckmann.* — Dieckmann a essayé d'appliquer sa méthode de cyclisation aux éthers glutariques (2) (mais il ne put finalement obtenir de cyclobutanone.

Kon (3) a repris cette question et a appliqué la méthode de Dieckmann au glutarate d'éthyle et au β.β-diméthylglutarate d'éthyle. Avec le premier, aucun corps pur n'a pu être isolé ; quant au deuxième, il a engendré finalement des substances issues d'un éther cétonique cyclique intermédiairement formé ; il n'a pu être obtenu d'α.α-diméthylcyclobutanone, mais une dicétone. Enfin le cyclohexanediacétate d'éthyle a donné une spirocyclobutanone $CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2CH^2 \\ CH^2CH^2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\!>\!CO$ avec un rendement de 1 0 0 à côté d'une quantité considérable d'α-dicétone $CH^2\!<\!\begin{matrix} CH^2CH^2 \\ CH^2CH^2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH^2CO \\ | \\ CH^2CO \end{matrix}$.

Par contre le cyclopentanediacétate d'éthyle n'a pas formé de spirocyclobutanone, mais une spirodicétone.

On n'a donc pu, par ces méthodes, obtenir de cyclobutanones (ou leurs produits d'isomérisation) qu'avec des acides glutariques substitués par des groupes géminés. Nous aurons à en reparler dans la troisième partie.

2e partie. — Détermination de la constitution des cyclanones; étude de la fonction cétone chez les cyclanones.

Dans la détermination de la constitution des cyclanones, il faut distinguer d'abord l'établissement de la formule plane, puis la détermination éventuelle de la configuration stéréochimique.

(1) Jakovleff et Beltzoff, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1897, t. **29**, p. 280; *Bull. Soc. chim.*, 1897 (3), t. **18**, p. 1265.
(2) Dieckmann, *Lieb. Ann.*, 1901, t. **317**, p. 27.
(3) Kon, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 513.

Pour ce qui est de la recherche de la constitution plane, on peut distinguer, dans la formule des cyclanones, trois zones d'exploration qui représentent pratiquement :

1° Le décèlement du carbonyle;

2° La détermination de la charge des atomes de carbone voisins du carbonyle;

3° La détermination de la constitution d'une grande zone de la molécule ou de la totalité du squelette carboné de la cétone considérée.

Nous allons successivement examiner ces différents points, puis, dans un quatrième chapitre, nous parlerons de la détermination de la configuration stéréochimique.

Chapitre I. — DÉCÈLEMENT DU CARBONYLE.

Nous disposons de plusieurs méthodes de caractérisation du groupe carbonyle; nous allons les étudier en notant pour chacune d'elles les particularités observées, c'est-à-dire l'influence des groupes alcoyles; ceci nous fera aboutir à cette conclusion qu'il est, dans certains cas, fort heureux que nous ayions à notre disposition plusieurs procédés de diagnose : Ces méthodes sont :

A) La caractérisation par la phénylhydrazine;

B) La caractérisation par l'hydroxylamine et la semicarbazide (et par divers réactifs);

C) La caractérisation par le bisulfite de sodium;

D) La caractérisation par les magnésiens;

E) La caractérisation par réduction.

Nous dirons ensuite quelques mots sur l'état de la fonction cétone (équilibre céto-énolique).

A. — Caractérisation par la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine n'a pas été très utilisée en série cyclanique (1); par contre, elle présente, dans le cas qui nous occupe, un certain intérêt du fait des expériences de Petrenko-Kritschenko (2),

(1) Voir p. ex. Grassi, *Gazz. chim. Ital.*, 1910, t. **40**, p. 139; Dieckmann, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1888, t **38**, p. 69; Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1894 t. **278**, p. 88; les phénylhydrazones par les acides minéraux conduisent à des hydrocarbazols solides [Drechsel, *loc. cit.*, et en particulier Borsche, Witte et Bothe, *Lieb. Ann*, 1908, t. **359**, p. 49]. Des nitrophénylhydrazines ont été également utilisées. [Ciusa, *Gazz. chim. ital.*, 1911, t. **41**, p. 688; Ciusa et Rastelli, *Gazz. chim. ital.*, 1924, t. **54**, p. 72].

(2) Petrenko-Kritschenko, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **341** p. 150; Petrenko-Kritschenko et Eltchaninoff, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1903, t. **35**, p. 146; *Bull. Soc. chim.* 1904 (3), t. **32**, p. 247; Petrenko-Kritschenko et Lordkipanitze, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1702. De plus Grassi, [*Gazz. chim. ital.*, 1910. t. **40**, p. 139] et Oddo et Piatti [*Gazz. chim. ital.*, 1922, t. **52**, p. 383], ont étudié la vitesse de formation des phénylhydrazones, mais insuffisamment, à notre point de vue, pour permettre une étude d'ensemble. Petrenko-Kritschenko et Konchine ont de plus montré l'influence du milieu sur les vitesses de réaction, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1903, t. **35**, p. 404; *Bull. Soc. chim.* 1904, (3), t. **32**, p. 1093.

qui a mesuré la vitesse de réaction des cyclanones en solution $n/100$ en titrant à l'iode la phénylhydrazine non combinée au bout d'un temps déterminé. Il a fait ressortir ainsi que l'activité des cétones cyclaniques est plus grande que celle des composés aliphatiques correspondants comme le montrent les nombres suivants (nous indiquerons simultanément les résultats des essais comparés effectués avec l'hydroxylamine (1) et le bisulfite de potassium) :

	Vitesse de réaction à l'heure en 0/0		
	Phénylhydrazine	Hydroxylamine	SO^3KH
Cyclopentanone	42.3	61.8	7
Diéthylcétone	11	37.9	1.8
Cyclohexanone	39.7	92	35
Ethyl-*n*-propylcétone	10	36.8	2
Cycloheptanone	26.9	44.2	4.8
Di-*n*-propylcétone	7.5	31.4	0

B. — Caractérisation par l'hydroxylamine et la semicarbazide.

A l'opposé de la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et la semicarbazide ont été grandement utilisées pour la caractérisation des cétones (1) ; malheureusement cette étude n'a pas été poussée aussi loin que nous l'aurions désiré, car nombre d'auteurs n'ont fait réagir que l'un ou l'autre de ces deux réactifs sur les 112 cétones que nous avons pu trouver dans la littérature (36 cyclopentanones et 76 cyclohexanones).

Ainsi nous n'avons trouvé que 14 alcoylcyclopentanones de constitution plane bien établie pour lesquelles l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine ait été mentionnée; toutes ont donné une oxime, même les deux cétones I et II, l'une peu chargée en α et α' mais comportant des groupes phényle en β et β', l'autre comportant un groupe cyclopentyle en α et en α' :

C^6H^5—C^6H^5 ; CH^3 CH^3 ; CO — (I) (2)

C^5H^9 C^5H^9 ; CO — (II) (3)

CH^3-CH CH-CH(CH^3)CH^3 ; CO — (III) (4)

(1) Au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine, Petrenko-Kritschenko et Lordkipanitze, [*D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1702], ont encore mis en relief la grande activité du carbonyle chez les cétones cycliques fondamentales. Ils mesuraient la quantité d'hydroxylamine combinée au bout d'un temps déterminé en titrant l'excès d'hydroxylamine avec un acide en employant le méthylorange comme indicateur. Voir aussi Petrenko-Kritschenko et Kantscheff, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1452.

(2) Japp et Maïtland, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1473.

(3) Wallach et Ost, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **389**, p. 169.

(4) Semmler, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 236.

Seule la dihydrocamphorone III est signalée comme engendrant lentement son oxime.

Avec les cyclohexanones, tout particulièrement dans le cas des oximes, l'influence des groupes alcoyle peut être mise en évidence par le tableau suivant :

Groupe	Cyclohexanones	Oximes		Semicarbazones	
		Nombre de cétones examinées	Nombre de cétones ne donnant pas d'oxime	Nombre de cétones examinées	Nombre de cétones ne donnant pas de semicarbazone
I.....	Ne comportant pas de substitution en α.	10	0	11	0
II	Ne comportant en α que des substitutions méthylées.	12	0	18	3
III ...	Substituées en α par un ou deux groupements autres que des groupes méthyle, et ne comportant pas de substitution en α′ ou n'y connaissant que des CH^3.	14	2	19	3
IV....	Substituées en α et α′ par des groupes autres que des CH^3.	10	10	3	1

Avec les oximes il est particulièrement net que l'accumulation de groupes alcoyle en α tend à l'annihilation de la faculté de combinaison des cétones et du chlorhydrate d'hydroxylamine, comme il a été démontré directement d'une façon qualitative par l'étude de l'action de cette substance sur les α-allyl- et polyallylcyclohexanones (1) et sur les α-polyméthylcyclohexanones (2). Les dix cétones

(1) R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1900; *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t. 16, p. 151.

(2) R. Cornubert, *Soc. Chim. de France*, Nancy, séance du 18 décembre 1926; il y a de telles différences d'activité entre ces cétones que des séparations des homologues sont possibles par oximation fractionnée. Entre les différentes α-monoalcoylcyclohexanones, on observe déjà de

du groupe IV ne donnant pas d'oximes sont la β-méthyl-α.α'-dibenzylcyclohexanone (1), la β-méthyl-α-benzyl-α'-isopropylcyclohexanone (2) et les α-polyallyl- et poly-*n*-propylcyclohexanones (3) ; les deux cétones du groupe III sont l'α-éthylcyclohexanone (4) et l'α-méthyl-α'-isopropylcyclohexanone (5).

Le cas le plus inattendu de cette série de cétones est celui de l'α-éthylcyclohexanone (qui ne donnerait également pas de semicarbazone), car l'α.α-diéthylcyclohexanone est décrite comme donnant une semicarbazone (6), et l'α.α'-diéthylcyclohexanone comme engendrant une oxime (7) (les constantes de cette α-éthylcyclohexanone sont également tout à fait curieuses).

Peu de cétones très chargées ont été étudiées au point de vue de leur comportement vis-à-vis du chlorhydrate de semicarbazide ; toutefois l'étude comparée des cétones examinées à ce point de vue a permis de faire ressortir que l'activité d'une cétone peut-être annihilée, même par un groupe fixé en γ, car l'α-méthyl-γ-isopropylcyclohexanone donne une semicarbazone (8) et l'α-méthyl-γ-*n*-butylcyclohexanone n'en fournit pas (9).

Enfin notons qu'à côté de l'hydroxylamine, de la semicarbazide, de la phénylhydrazine et de ses dérivés nitrés, on a utilisé, dans certains cas, pour la caractérisation des cétones : l'hydrazine (qui donne soit une hydrazone soit une azine, corps qui sout généralement des substances liquides ou fondant à basse température (10)], la semioxamazide, qui donne des semioxamazones cristallisées (11), la thiosemicarbazide (12).

C. — Caractérisation par le bisulfite de sodium (ou de potassium).

Le bisulfite de potassium a également permis à Petrenko-Kritschenko de montrer que les cétones cycliques ont vis-à-vis de ce grandes différences d'activité du carbonyle comme l'ont montré tout récemment Vavon et Anziani (*Soc. chim. de France*, Nancy, séance du 18 décembre 1926).

(1) Tétry, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. **27**, p. 307.

(2) Semmler, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 236 ; Bordteer, *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 356.

(3) Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1900 ; 1914, t. **159**, p. 75 ; *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t. **16**, p. 141. Nous n'avons pu obtenir la moindre quantité d'oxime cristallisée, mais peut-être s'en fait-il des traces.

(4) Bedos, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 164.

(5) Kötz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **350**, p. 208.

(6) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **396**, p. 229.

(7) Zelinsky et Rudewitch, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1341.

(8) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1911 t. **379**, p. 215.

(9) Darzens et Rost, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 607.

(10) Voir p. ex., Ciusa, *Gazz. chim. ital.*, 1911, t. **41**, I, p. 688 ; Kijner, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, divers mémoires.

(11) Kerp et Unger, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 585.

(12) Neuberg et Neimann, *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 2049.

réactif une activité plus grande que les cétones grasses correspondantes (1).

Nons avons pu relever le comportement de 22 alcoyl-cyclohexanones vis-à-vis du bisulfite de sodium. Ici encore l'accumulation de groupes alcoyle en α diminue et annihile même l'activité des cétones à ce point de vue, comme le montre le tableau suivant. Naturellement ces différences d'activité ont été fréquemment mises à profit pour des séparations.

Groupe	Cyclohexanones	Nombre de cétones examinées	Nombre de cétones se combinant lentement	Nombre de cétones ne se combinant pas
I.....	Ne comportant pas de substitution en α.	8	0	0
II....	Ne comportant en α que des substitutions méthylées.	7	1	3
III ...	Substituées en α avec un ou deux groupements alcoyle autres que des groupes méthyle, et ne comportant pas de substitution en α' ou n'y connaissant que des CH^3.	7	3	3
IV....	Substituées en α et α' par des groupes autres que des CH^3.	0	0	0

L'étude comparée des 7 cétones du groupe II a donné les résultats suivants : *se combinent facilement au bisulfite* : α-méthyl-, β-méthyl-α'-méthyl- (2), α-méthyl-β'-méthyl-γ-méthylcyclohexanones (3) ; *se combine lentement* : α.α'-diméthylcyclohexanone (4); *ne se combinent pas* : α.α'-diméthyl-β-méthyl- (5), α.α'.α'-triméthyl- (6), α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanone (6).

(1) PETRENKO-KRITSCHENKO et KESTNER, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **341**, p. 163; *J. Soc. phys. chim. russe*, 1903, t. 35, p. 406; *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **32**, p. 1094.

(2) LESER, *Bull. Soc. chim.*, 1901 (3), t. **25**, p. 199; il s'agit ici de la cétone active qui est donnée comme se combinant bien plus lentement que la β-méthylcyclohexanone.

(3) SKITA, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1794.

(4) V. AUWERS et KROLLPFEIFFER, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1231; SKITA, (isomère *trans*), *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2234.

(5) ZELINSKY et REFORMATSKY, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2943.

(6) CORNUBERT, travaux non publiés.

Aucune étude semblable n'a pu être faite avec les cyclopentanones à cause du trop petit nombre de cétones décrites à ce point de vue.

Dans tous les cas, dans ce genre de travaux, il est de toute nécessité, pour faire des comparaisons, d'opérer toujours dans les mêmes conditions, mais le champ des comparaisons peut se trouver limité. C'est ainsi que Ruzicka et Brugger (1) ont montré que la cyclooctanone ne réagit pas facilement avec une solution aqueuse saturée de bisulfite de sodium tandis que la subérone le fait aisément; or cette cyclooctanone réagit sans difficulté avec une solution hydroalcoolique de bisulfite tandis que la cyclononanone ne réagit plus ainsi.

D. — Caractérisation par les magnésiens.

Nous avons trouvé, dans la littérature, de très nombreux essais d'action de diverses cyclanones sur différents organomagnésiens (2). En aucun cas il n'a été signalé que la réaction ait été rendue pénible ou ait été annihilée. Nous verrons même plus loin l'intérêt de cette réaction dans des cas où toute caractérisation du groupe carbonyle est impossible par les méthodes habituelles de diagnose (oximes, semicarbazones, etc.). Avec des cétones cyclaniques très chargées en α par rapport au carbonyle, aucun essai ne semble cependant avoir été fait, au moins à notre connaissance, il se peut que l'action des magnésiens conduise à une réaction anormale, car Leroide (3) a montré que le chlorure de propylmagnésium agissant sur la camphénylone I, la fenchone II et le camphre III donne les alcools secondaires correspondants :

```
CH²——CH——C(CH³)²    CH²——CH——C(CH³)²    CH²——CH——CH²
|         |         |      |       |      |       |       |
|        CH²        |     CH²      |      |   CH³-C-CH³   |
|         |         |      |       |      |       |       |
CH²——CH——CO         CH²——C——————CO        CH²——C————————CO
                           |                      |
                          CH³                    CH³
      (I)                 (II)                  (III)
```

Il faut du reste noter que cette réaction anormale ne se produit plus avec l'iodure de méthylmagnésium (4).

(1) Ruzicka et Brugger, *Helv. chim Acta*, 1926, t. 9, p. 389.

(2) On trouve une excellente bibliographie de ces réactions dans l'ouvrage de Ch. Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, p. 173.

(3) Leroide, *Ann. de chim.*, 1921 (9), t. 16, p. 362

(4) [Fenchone : Zelinsky, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2877 et 2888; camphre : Zelinsky, *loc. cit*; camphénylone : Aschan, *Lieb. Ann.*, 1915, t. 410, p. 222.] Cependant le cours de la réaction peut naturellement être perturbé *in fine* par la déshydratation de l'alcool tertiaire primitivement formé (par ex. Godchot et Taboury, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 470; *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. 13, p. 377, 599, 619; Murat, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. 3, p. 232). La production d'alcools secondaires avec génération de

E. — Caractérisation par réduction.

Comme toutes les cétones saturées, les cyclanones, par réduction, engendrent les alcools secondaires par les réactifs ordinaires : sodium et alcool absolu (1), sodium et éther aqueux (2); aucune exception n'a pu être trouvée jusqu'à présent à cette règle et le phénomène a même été observé avec des cétones très chargées comme l'α-tétra-*n*-propylcyclohexanone, la γ- et la β-méthyl-α-tétra-*n*-propylcyclohexanones (3); toutefois, dans ce dernier cas, la réduction paraît plus difficile. Une différence existe cependant entre les premiers termes, cyclohexanone et dérivés monométhylés, et les termes supérieurs; c'est la formation de pinacone avec les termes inférieurs, production qu'on n'observe plus à la moindre charge en α par rapport au carbonyle.

La réduction peut aussi être effectuée catalytiquement. Ainsi Vavon (4) réduit intégralement la cyclopentanone, la cyclohexanone et son dérivé β-monométhylé en l'alcool correspondant sous l'influence du noir de platine dans l'éther ou dans l'acétate d'éthyle; Sabatier et Senderens (5) par le nickel réduit, obtiennent le cyclohexanol. Pour ce qui est de l'influence des groupes alcoyle, Vavou (6) indique que l'hydrogénation par le noir de platine est facile pour la menthone et la tétrahydrocarvone, très difficile pour le camphre (7) et encore plus difficile pour la fenchone. De plus ces hydrogénations catalytiques peuvent conduire au carbure correspondant à la cétone (8).

carbure éthylénique a été également signalée par Sabatier et Mailhe, *Bull. Soc. chim.*, 1905, (3), t. **33**, p. 74 et 742; Mailhe et Murat, *Bull. Soc. chim.*, 1910 (4), t. **7**, p. 708 et 1083.

De cette réaction des organomagnésiens peut être rapprochée une autre réaction qui conduit aussi à des alcools tertiaires et pour laquelle nous n'avons pas pu trouver des cas de non fonctionnement; c'est l'action des éthers α-halogénés des acides gras sur les cyclanones en présence de zinc, de magnésium ou d'aluminium conduisant aux corps du type $(CH^2)^n \langle {}^{CH^2}_{CH^2} \rangle C \langle {}^{OH}_{CHR.COOC^2H^5}$.

(1) Par ex. Zelinsky et Reformatsky, *D. Ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2948; Zelinsky et Rudsky, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 403; Beckmann, *J. f. Prakt. Chem.*, 1897, t. **55**, p. 14.

(2) Zelinsky, *D. ch. G.*, 1901, t. 36, p. 2800.

(3) Cornubert, *C. R.* 1914, t. **159**, p. 75, *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t, **16**, p. 141.

(4) Vavon, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 68, *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 286, *Ann. de Chim* 1914 (9), t. **1**, p. 186.

(5) Sabatier et Senderens, *C. R.*, 1903, t. **187**, p. 1026. Il convient de signaler que l'hydrogénation catalytique en présence de nickel peut conduire à des produits de condensation, hydrogénés naturellement; Godchot et Taboury, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 881; *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 591.

(6) Vavon, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 (4), t. **35**, p. 526.

(7) Voir aussi Vavon et Peignier, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 823.

(8) Voir p. ex. : Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 599.

F. — L'équilibre céto-énolique chez les cyclanones.

Les cyclanones existent-elles sous la forme cétonique ou sous la forme énolique? La forme énolique de la cyclohexanone a été mise en lumière par Mannich (1) dans l'action de l'anhydride acétique qui a engendré un corps ayant les caractères d'un éther. Cette découverte a été étendue à d'autres cyclanones par Mannich et Hancu (2) qui ont montré qu'on pouvait aussi obtenir des composés semblables avec les anhydrides propionique, butyrique et benzoïque. Ici encore l'influence des groupes alcoyle se fait sentir, ceci toujours dans le même sens que précédemment. Les rendements sont bien plus mauvais avec la cyclopentanone et avec la cycloheptanone.

La forme énolique de la cyclohexanone a pu être mise en évidence dans d'autres circonstances. Ainsi A. Haller et E. Bauer (3), traitant la cyclohexanone, sodée à l'amidure de sodium, par l'éther chlorocarbonique, ont obtenu un corps qui ne peut répondre qu'à la formule :

$$\text{C-O-COOC}^2\text{H}^5$$

à côté de cyclohexylidènecyclohexanone. De même Harding, Haworth et Perkin (4), condensant la cyclohexanone avec le cyanacétate d'éthyle, ont isolé, comme produit principal, l'acide Δ_1-cyclohexèneacétique I à côté d'un peu d'acide cyclohexylidèneacétique II. La cyclohexanone doit donc être constituée par un mélange des deux formes cétonique et énolique :

(I) $\text{C-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$ (II) $\text{C CH-CO}^2\text{H}$

C'est également à cette conclusion qu'arrive Pascal (5) par la méthode de l'analyse magnétique; cet auteur a montré que l'énolisation rétrograde à mesure que le groupe méthyle se rapproche du carbonyle :

Cyclohexanone	Enol 0/0	78
o-Méthylcyclohexanone		38
m-Méthylcyclohexanone		52

C'est aussi à ce résultat qu'est arrivé Lemoult (6) par la mesure des chaleurs de combustion.

(1) Mannich, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1594.
(2) Mannich et Hancu, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 564.
(3) A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 551; *Ann. de Chim.*, 1924 (10), t. **1**, p. 295.
(4) Harding, Haworth et Perkin, *Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, p. 1943.
(5) Pascal, *Bull. Soc. chim.* 1911 (4), t. 9, p. 809.
(6) Lemoult, *Bull. Soc. chim.*, 1912 (4), t. **11**, p. 712.

CHAPITRE II. — DÉTERMINATION DE LA CHARGE DES ATOMES DE CARBONE VOISINS DU CARBONYLE (1).

Les atomes de carbone voisins du groupe carbonyle peuvent porter un nombre variable de groupes alcoyle, nombre naturellement compris entre 1 et 4, c'est-à-dire qu'on peut se trouver en présence de l'un quelconque des squelettes carbonés suivants :

$$—CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2— \qquad —CH^2\text{-}CO\text{-}CHR— \qquad —CH^2\text{-}CO\text{-}CR^2—$$
$$—CHR\text{-}CO\text{-}CHR— \qquad —CHR\text{-}CO\text{-}CR^2— \qquad —CR^2\text{-}CO\text{-}CR^2—$$

les groupes alcoyle pouvant être identiques ou différents. Plusieurs méthodes permettent de faire l'exploration de cette partie de la molécule; ce sont :

A) La méthode aux aldéhydes aromatiques qui permet presque toujours de caractériser l'un des groupes -CH^2-CO-CH^2-, -CH^2-CO-CHR-, -CR^2-CO-CH^2-, et semble devoir assez fréquemment permettre de déceler le groupement -CHR-CO-CHR'.

B) La méthode à la diphénylméthanedíméthyldihydrazine qui permet de déceler le groupe -CH^2-CO-CH^2- à l'exclusion de tout autre.

C) La méthode aux dérivés oxyméthyléniques qui permet de reconnaître les groupes -CH^2-CO-CH^2- ou -CHR-CO-CH^2 (ou CR^2-CO-CH^2-?)

D) La méthode au brome qui permet de reconnaître la présence d'atomes d'hydrogène en α, et, dans des cas bien déterminés, leur dénombrement.

E) La condensation avec des cétones qui permet de caractériser le groupe -CO-CH^2- (quelquefois le groupe -CH^2-CO-CH^2-).

F) La condensation avec l'isatine qui permet la même diagnose.

A. — LA MÉTHODE DE COMBINAISON AVEC LES ALDÉHYDES AROMATIQUES ET EN PARTICULIER AVEC L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

1. — *Cétones en -CH^2-CO-CH^2-, -CH^2-CO-CHR-, -CH^2-CO-CR^2-.*

Cette réaction découverte par A. Haller (2) en combinant l'aldéhyde benzoïque avec le camphre, a été grandement généralisée par Wallach et ses élèves. On obtient ainsi, comme chacun sait, ce que l'on appelle des « combinaisons benzylidéniques »; si c'est là en effet une réaction devenue classique pour la détermination de la constitution des cétones terpéniques, on sait moins qu'elle présente de nombreuses anomalies dont la connaissance devient nécessaire. C'est de ces anomalies que nous voulons parler ici.

D'abord cette réaction n'est pas absolument générale et il est des cas où elle disparaît; en face de 44 cyclanones (24 cyclohexanones

(1) Nous ne parlerons ici que des méthodes générales applicables aussi bien aux corps actifs qu'aux corps inactifs; nous négligerons les méthodes spéciales aux corps actifs.

(2) A. HALLER, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22
26.

et 20 cyclopentanones) qui ont réagi normalement avec l'aldéhyde benzoïque, nous avons trouvé quatre cétones ayant fonctionné anormalement : l'α-benzylcyclohexanone I (1) qui ne se combine pas, la β.β-diméthylcyclohexanone II (2) qui, en milieu alcalin, n'a donné qu'une monobenzylidénique soit en α soit en α', la tétrahydrocarvone III (3) pour laquelle Wallach ne décrit pas de combinaison benzylidénique lorsqu'il opère en milieu acide, la pulénone IV (4) qui ne se combine pas à l'aldéhyde benzoïque « dans les conditions ordinaires ».

(I) cycle–CO avec $-CH^2-C^6H^5$; (II) cycle–CO avec $(CH^3)^2$; (III) cycle–CO avec C^3H^7 et CH^3 ; (IV) cycle–CO avec CH^3 et $(CH^3)^2$

Un $-CH^2-$ en α n'est donc pas forcément décelé par les aldéhydes aromatiques; cela dépend de la structure de la molécule, c'est-à-dire de la position et de la nature des alcoyles. Mais cela dépend aussi d'autres choses.

Dans les cas précédents, nous avons relevé soigneusement les indications des auteurs relatives à la nature de l'agent de condensation utilisé; l'expérience montre en effet non seulement que la nature de cet agent a une influence considérable (5) mais encore que le milieu dans lequel on le fait intervenir et la concentration à laquelle on opère, ont une action moins que négligeable. Nous allons passer rapidement en revue ces différentes questions.

a) *La soude.* — Certaines cétones se combinent à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de la soude, telle l'α.α-diméthylcyclopentanone en milieu alcoolique (6), tandis que d'autres refusent ainsi toute condensation, telle l'α-méthylcyclopentanone (7); mais en solution aqueuse très diluée la soude donne naissance à des aldols incolores du type I ou du type II comme Wallach l'a montré avec la cyclohexanone par exemple (7) :

$C^6H^5-CHOH-CH$ CH^2 (liés par CO) (I)

$C^6H^5-CHOH-CH$ $CH-CHOH-C^6H^5$ (liés par CO) (II)

Le même phénomène peut se produire en milieu alcoolique avec de la soude à 10 0/0 ainsi qu'il résulte de la condensation de l'al-

(1) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 331.
(2) Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. 3, p. 781.
(3) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 305, p. 266.
(4) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1903, t. 329, p. 85.
(5) Voir par ex. Merling et Welde, *Lieb. Ann.*, 1909, t. 366 p. 187-188, note.
(6) Blanc, *Bull. Soc. chim*, 1908 (4), t. 3, p. 781.
(7) Wallach, v. Martius et Mallison, *K. Ges. Wiss. Göttingen* 1907, p. 399.

déhyde benzoïque et de la cycloheptadécanone (1) qui a conduit à un composé du type

$$\begin{array}{l}-CO\\ \mid\\ -CH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5\end{array}$$

. De plus Vorländer et Kunze (2) viennent de montrer que la combinaison de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone, sous l'influence d'une lessive alcaline, soit en milieu aqueux, soit en milieu hydroalcoolique, peut conduire, dans l'un de ces deux milieux, à telle ou telle concentration en soude, soit à la combinaison monobenzylidénique (solution aqueuse à 0,36 0/0 NaOH) soit au corps du type I (solution aqueuse à 0,1 0/0 NaOH), soit à la combinaison dibenzylidénique, soit au corps du type II, soit au corps mixte $C^6H^5\text{-}CH{=}C^6H^7O\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$ (pour ce dernier dans des conditions particulières).

b) Le *méthylate* et l'*éthylate de sodium*. — A côté des combinaisons benzylidéniques normales, ils engendrent également des corps incolores qui paraissent être des aldols, mais ayant subi une réduction du groupe cétone en groupe alcool secondaire sous l'influence de l'alcoolate utilisé (3); ils contiendraient donc le groupement :

$$\begin{array}{l}\diagdown\;\diagup\!\!\mid CHOH\\ \quad CH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5\end{array}$$

c) *L'acide chlorhydrique* est également un agent de condensation très utilisé (quand les cétones en réaction ne sont pas susceptibles de se condenser sur elles-mêmes sous son influence); il donne d'abord des chlorhydrates de benzylidénique, les uns stables [menthone (4)], les autres instables [α-méthylcyclohexanone, α.α-diméthylcyclopentanone, α.α-diméthylcyclohexanone (5)]. Toutefois, avec des cétones contenant le groupe $-CH^2\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)$ [α-méthylcyclohexanone (5), α-méthylcyclopentanone (6), thuyone (6), tétrahydrocarvone (7)], on obtient en même temps qu'une combinaison benzylidénique, ou uniquement, une substance qui représente la

(1) RUZICKA, *Helv. chim. Acta*, IX, 1926, p. 230.

(2) VORLAENDER et KUNZE, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2078. Pour caractériser les cétones cycliques à l'état de combinaison benzylidénique, il faut d'après ces auteurs, condenser en présence d'alcool méthylique ou éthylique. Ces derniers n'interviennent pas seulement comme solvant mais aussi comme agent de coupure et de condensation, certainement par formation d'alcoolates. Ils ont déterminé les meilleurs conditions de dosage de la cyclohexanone et ont montré que le rendement pouvait atteindre 97,5 0/0.

(3) TÉTRY, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. 27, p. 302; CORNUBERT et LE BIHAN, travaux non publiés; il résulte de nos essais que la quantité de ce corps incolore semble dépendre de la concentration en alcoolate.

(4) WALLACH, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 2955; *Lieb. Ann.*, 1899, t. 305, p. 261; MARTINE, *Ann. Chim. Phys.*, 1904 (8), t. 3, p. 49; SEMMLER, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 234.

(5) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. 39, p. 1621 et 1724, et 1927 mémoire en cours d'impression.

(6) CORNUBERT et BORREL, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 294.

(7) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 305, p. 266.

combinaison d'une molécule de cétone et de 2 molécules d'aldéhyde avec perte d'une molécule d'eau; au moins, jusqu'à nouvel ordre, ces corps ont été considérés comme des « combinaisons tétrahydropyroniques »; par contre toute cétone contenant le groupe $-CH^2-CO-CHR-$, R étant un alcoyle autre que CH^3, n'a pas donné jusqu'à présent de corps de cette nature.

d) *Le chlorhydrate d'ammoniaque, l'acide formique, le cyanure de potassium* ont été employés dans certains cas comme agents de condensation (1).

Dans ces opérations, la nature du noyau influe sur la facilité de combinaison, cette aptitude diminuant à mesure que le cycle s'agrandit (au moins chez les cyclanones habituelles). Ces différences seraient plutôt dues à des questions de solubilité qu'à une inaptitude fonctionnelle (2). Enfin la nature de l'aldéhyde a son importance (3); Vorländer et Kunze indiquent que l'aldéhyde anisique convient tout particulièrement pour déceler les cétones cycliques « car leurs dérivés dianisylidéniques présentent d'une façon très caractéristique le phénomène des liquides cristallins » (4).

2. — *Cétones en -CHR-CO-CHR'.*

Tout à fait inattendue a été l'action de l'aldéhyde benzoïque sur les α.α'-dialcoyicyclopentanones et hexanones sous l'influence de l'acide chlorhydrique qui a conduit à des corps présumés être des « combinaisons tétrahydropyroniques »; ces corps incolores qui se forment avec des rendements de 60-90 0/0, ont été obtenus avec les cétones suivantes : α.α'-diméthylcyclopentanone (avec trois aldéhydes), α.α'-diméthylcyclohexanone, α.α'-méthyléthylcyclohexanone (5), α.α'-méthyl-*n*-propylcyclohexanone (7), α.α'-méthylbenzylcyclohexanone (6), γ-méthyl-α.α'-di-*n*-propylcyclohexanone, γ-méthyl-α-*n*-propyl-α'-benzylcyclohexanone (7), β-méthyl-α.α'-diméthylcyclohexanone (très vraisemblablement) (8).

Cependant toutes les cétones de ce type ne donnent pas de combinaisons de cette nature, telle l'α.α'-dibenzylcyclohexanone (2); toutefois avant de se prononcer définitivement sur le point de savoir si certains groupes alcoyle entravent la formation de corps de cette espèce, il faudrait établir si les formes *cis* et *trans* des α.α'-dialcoylcyclanones se condensent de cette manière avec une aldéhyde. Or, si ces corps constituent réellement des combinaisons tétrahydropyroniques, on peut les considérer comme le produit de

(1) Wallach, Terpene und Campher, 2e édit., p. 393.
(2) Wallach, Terpene und Campher, 2e édit., p. 111.
(3) Par ex. : R. Cornubert, *Ann. de chim.*, 1921 (9), t. 16, p. 170.
(4) Vorlaender et Kunze, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 2078.
(5) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 315; 1925, t. 180, p. 1988; 1925, t. 181, p. 81; *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. 39, p. 1621 et 1724, et 1927, mémoire en cours d'impression.
(6) Cornubert et Borrel, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 294.
(7) Cornubert et Le Bihan, travaux non publiés.
(8) Cornubert et Humeau, travaux non publiés.

déshydratation d'un dialdol, et cette déshydratation doit mieux se produire avec une cétone *cis* I qu'avec une cétone *trans* II, puisqu'on admet que les déshydratations intramoléculaires s'effectuent d'autant mieux que les groupes OH intéressés sont plus rapprochés dans les formules représentant ces molécules; si donc l'α.α'-dibenzylcyclohexanone n'a pas donné de combinaison tétrahydropyronique, c'est peut-être parce que nous avons opéré avec la forme *trans* :

CH^3 — CHOH-C^6H^5
CH^3 — CHOH-C^6H^5
(I)

CH^3 — CHOH-C^6H^5
C^6H^5-CHOH — CH^3
(II)

La méthode à l'aldéhyde benzoïque permet donc de caractériser *en principe* les groupements de la façon suivante :

—CH^2-CO-CH^2—	donne une dibenzylidénique
—CH^2-CO-$CHCH^3$—	engendre une monobenzylidénique et une « tétrahydropyronique »
—CH^2-CO-CR^2	fournit une monobenzylidénique
—CHR-CO-CHR	donne une « tétrahydropyronique »

B. — Méthode a la diphénylméthanediméthyldihydrazine.

V. Braun (1) a indiqué que si, à un mélange de cyclohexanone et de diphénylméthanediméthyldihydrazine NH^2-N(CH^3)-C^6H^4-CH^2-C^6H^4-N(CH^3)-NH^2, on ajoute une très petite quantité d'acide sulfurique dilué, on obtient très rapidement un solide incolore qui est un bis-tétrahydrocarbazol :

N(CH^3) — CH^2 — N(CH^3)

Cette réaction a pu être reproduite avec la β-méthylcyclohexanone, la γ-méthylcyclohexanone, la β-méthyl-β'.β'-diméthylcyclohexanone, tandis que l'α-méthylcyclohexanone, la menthone, la thuyone n'ont pas réagi.

Cette méthode semble donc permettre la caractérisation du groupe -CH^2-CO-CH^2- à l'exclusion de tout autre; malheureusement la réaction est beaucoup plus paresseuse avec les cyclopentanones (2).

(1) V. Braun, *D. ch. G.* 1908, t. **41**, p. 2604; 1910, t. **43**, p. 1495.

(2) Cette méthode permet de déceler 5 0/0 de cyclohexanone dans l'α-méthylcyclohexanone.

C. — Méthode aux dérivés oxyméthyléniques.

Les cyclanones, traitées par le formiate d'amyle et la quantité voulue de sodium finement coupé, ou par le formiate d'éthyle et l'éthylate de sodium, donnent des dérivés oxyméthyléniques. Nous n'avons pas pu trouver ici d'influence de la part des groupes alcoyle (il est vrai qu'à l'exception de la menthone, les 11 cétones rencontrées dans la littérature étaient peu chargées), mais il faut noter que des cétones comme la cyclopentanone et la cyclohexanone qui contiennent le groupe $-CH^2-CO-CH^2-$ n'ont permis de déceler que l'un des deux groupes CH^2 en ne donnant qu'un dérivé monooxyméthylénique (1).

D. — Méthode au brome (Halogénation des cyclanones).

Les cyclanones fixent les halogènes en α par rapport au carbonyle, en particulier le brome; cette méthode cependant n'indique pas nécessairement le nombre d'atomes d'hydrogène se trouvant en α, car certaines cétones ne donnent pas de dérivés bromés en conformité du nombre des atomes d'hydrogène qu'elles comportent en α; les unes fixent moins de brome qu'elles pourraient théoriquement le faire, d'autres plus.

Ainsi la cyclohexanone, la cyclopentanone, la γ-méthylcyclohexanone donnent un tétrabromure, l'α-méthylcyclohexanone : un tribromure, l'α.α'-diméthyl-β.β-diphénylcyclopentanone : un dibromure, l'α.α'.α'-triméthylcyclohexanone : un dérivé monobromé (2). Au contraire, la β-méthylcyclohexanone active ou inactive ne fournit qu'un dérivé tribromé tandis que l'α-méthylcyclohexanone peut donner une tétrabromométhylcyclohexanone ainsi que la diméthyl-1.3-cyclohexanone-4 (3). Pour une cétone déterminée, le dérivé bromé formé dépend du milieu et de la température de réaction (4).

A cette question nous rattacherons une étude de la monohalogénation des cétones quant aux influences directrices des groupes alcoyle (5). Chez les cétones monosubstituées, cette action est nettement répulsive; on a ainsi les fixations suivantes :

(1) Bishop, Claisen et Sinclair, *Lieb. Ann.*, 1894, t. **281**, p. 326; Wallach et Steindorff, *Lieb. Ann.*, 1903, t. **329**, p. 109; Kötz et Schaeffer, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1952; v. Auwers, v. Sass et Wittekindt, *Lieb. Ann.*, 1925, t. **444**, p. 195; Ruhemann et Lévy, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 2542, v. Auwers et Jacobson, *Lieb. Ann.*, 1922, t. **426**, p. 182.

(2) Wallach, *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 3338; Wallach, *Lieb. Ann.* 1905, t. **343**, p. 40; Bodroux et Taboury, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 349; *Bull. Soc. chim.* 1912 (4), t. **11**, p. 707; Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 95; *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 1522; Bodroux et Taboury, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1840; Masson, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 517; Japp et Maitland, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 1473.

(3) Bodroux et Taboury, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1840.

(4) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1918, t. **414**, p. 296; 1919, t. **418**, p. 36.

(5) Kötz et collaborateurs, *Lieb. Ann.*, 1911, t. **379**, p. 1; 1913, t. **400**, p. 47.

CH^3 → Br CH^3 ; CO → CO

CH^3 → Br CH^3 ; CO → CO

CH^3 → CH^3 Br ; CO → CO

tandis que la menthone et la tétrahydrocarvone dounent respectivement les cétones I et II par bromation et que l'α'.β-diméthylcyclohexanone et l'α'-isopropyl-β-méthylcyclohexanone (menthone) conduisent aux cétones III et IV par chloration :

(I) CH^3 ; CO ; C ; C^3H^7 Br

(II) C^3H^7 ; CO ; C ; CH^3 Br

(III) CH^3 ; Cl ; CO ; CH^3

(IV) CH^3 ; CO ; C ; C^3H^7 Cl

Il n'y a donc pas de règle générale en cette matière.

E. — Condensation avec les cétones et en particulier avec l'acétone.

A. Haller et E. Bauer ont condensé le camphre avec la benzophénone sous l'influence de l'amidure de sodium et ont obtenu un corps cristallisé (1); malheureusement nous avons pu constater que cette réaction n'était pas générale.

Par contre, la condensation de certaines cyclanones avec l'acétone a été étudiée par plusieurs expérimentateurs et si elle ne présente qu'un intérêt limité comme méthode de diagnose du groupe $-CH^2CO-$, elle n'est cependant pas négligeable par le fait qu'elle avait permis de montrer une différence de comportement entre une cyclopentanone et une cyclohexanone dans des conditions identiques, et parce que des recherches récentes ont fait connaître un phénomène nouveau de tautomérie.

En 1898, Wallach (2) condensait la β-méthylcyclohexanone active et l'acétone sous l'influence de l'éthylate de sodium en solution à 5 0/0 à basse température. Il isolait ainsi une cétone de réfraction moléculaire normale qu'il appela « nouvelle pulégone synthétique » à cause de l'identité de sa formule brute avec celle de la pulégone. Deux ans plus tard Bouveault (3) condensait de la même manière l'α-méthylcyclopentanone et l'acétone et obtenait un corps identique

(1) A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, 1906, t. **142**, p. 971.
(2) Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2955; *Lieb. Ann.*, 1898, t. **300**, p. 268.
(3) Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3), t. **23**, p. 161.

à la camphorone provenant de l'acide camphorique, ce qui en faisait l'α-isopropylidène-α'-méthylcyclopentanone; cette structure était confirmée par le fait que l'hydroxylamine donnait intégralement naissance à un dérivé hydroxylaminé, caractère des cétones non saturées α.β.

Cette question fut reprise par Wallach (1) en 1912 qui arriva à cette conclusion que la réaction entre l'acétone et les cétones cyclaniques ne s'effectue pas du tout de la même manière avec tous les systèmes cycliques. Il montrait que la cyclopentanone et l'acétone donnent naissance à un corps que l'on peut considérer comme ayant la formule I et que la cyclohexanone conduit au corps II de

(I) [cyclopentanone] C : C<(CH^3)(CH^3) (CO) (II) [cyclohexène]>C–CH^2–CO–CH^3

par la nature des produits d'hydrogénation et à cause de la valeur des réfractions moléculaires, exaltée dans le cas I, normale dans le cas II (2).

Birch, Kon et Norris (3) ont repris cette question dans ces toutes dernières années et sont arrivés à la notion de « tautomérie sur trois carbones ». La cétone II a été obtenue de différentes manières : *a)* Par action de l'iodure de zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide cyclohexylidèneacétique III; *b)* Par action de l'iodure de zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide Δ_1-cyclohexénylacétique IV; *c)* Par condensation de la cyclohexanone et de l'acétone; *d)* Par calcination du cyclo-hexane-gem-diacétate de calcium :

(III) [cyclohexane]>C : CH–COOH (IV) [cyclohexène]>C–CH^2–COOH

La formule II a été accordée à ce corps à cause de son comportement optique normal, de la non-formation de produits d'addition avec l'hydroxylamine et la semicarbazide et « à cause de la difficulté observée dans la réduction de la liaison double par l'hydrogène et le palladium ». Or, cette cétone jouit de la propriété caractéristique des cétones α.β- non saturées, de se condenser avec le malonate d'éthyle sodé (4) en donnant avec un rendement d'au moins 80 0/0 un dérivé dihydrorésorcinique, ce qui fait admettre que la cétone contient au moins 80 0/0 de la cétone V. Mais, par contre, cette cétone possède un atome d'hydrogène (marqué d'un astérisque dans la formule VI) remplaçable par du sodium et susceptible de conduire aisément à un dérivé alcoylé VII avec un rendement dépassant 30 0/0 ce qui conduit à la formule VI, car,

(1) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **394**, p. 362.

(2) Wallach indique que la cycloheptanone réagit bien plus lentement que la cyclopentanone et que la cyclohexanone, *Lieb. Ann.*, 1912, t. **394**, p. 362.

(3) Birch, Kon et Norris, *Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 1361.

(4) Norris et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1199.

disent les auteurs, « il apparaît très improbable que la forme « α.β (V), puisse subir cette réaction et l'énolisation ne peut pas se « produire aux dépens du groupe méthyle terminal car le groupe « alcoyle fixé serait sur l'atome de carbone terminal, ce qui n'est « pas le cas », la synthèse du dérivé éthylé VII ayant été effectuée :

(V) ⬡=CH-CO-CH³ (VI) ⬡C-CHH*-CO-CH³

(VII) ⬡C-CHC²H⁵CO-CH³

A cause du chevauchement de ces nombres et à cause de ces résultats contradictoires, Kon pense que le produit de condensation de la cyclohexanone et de l'acétone, doit être tautomère, réagissant soit sons la forme β.γ (II) soit sous la forme α.β (V) :

(II) ⬡C-CH²-CO-CH³ ⇄ ⬡C CH-CO-CH³ (V)

De plus, l'oxydation par l'ozone n'a pas donné trace de cyclohexanone. A cause des propriétés optiques normales, la forme ordinaire du composé serait donc la forme β.γ (II) et la forme α.β (V) serait engendrée par tautomérisation.

Enfin, Kon et Linstead (1) ont étudié aussi le produit provenant de l'action de l'iodure de zinc-méthyle sur les chlorures de l'acide Δ_1-cyclopentèneacétique et de l'acide cyclopentylidèneacétique; ils déclarent avoir obtenu une cétone à tous points de vue analogue à la cyclohexénylacétone; elle paraît posséder une structure β.γ mais peut aussi réagir sous la forme α.β [d'après ces auteurs la réfraction moléculaire de cette cyclopenténylacétone serait de 36,91; celle du produit de condensation de Wallach est de 37,69; théorie 36,61; il n'y aurait donc pas identité entre ces deux corps à l'opposé de ce qui se passe dans la série cyclohexanique (?)].

Pour ce qui est de l'influence des groupes alcoyle sur cette réaction, Wallach (2) donne les précisions suivantes : tandis que la β et la γ-méthylcyclohexanones se condensent très rapidement et complètement avec l'acétone, la condensation s'effectue beaucoup plus lentement et incomplètement avec l'α-méthylcyclohexanone. Mais il semble y avoir aussi une autre influence des groupes alcoyle; c'est celle que Bouveault a observé avec l'α-méthylcyclopentanone qui conduit en toute assurance à l'α-méthyl-α'-isopropylidènecyclopentanone.

F. — Condensation avec l'isatine.

Enfin on peut caractériser le groupe -CO-CH²- par la réaction de l'acide *o*-aminophénylglyoxylique de Borsche et Rottsieper (3).

(1) Kon et Linstead, *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 815.
(2) Wallach, *D. ch. G.*, 1897, t. 29, p. 2955; cet auteur a de plus obtenu un produit de double condensation entre une molécule de cyclohexanone et deux molécules d'acétone, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 394, p. 362.
(3) Borsche et Rottsieper, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 377, p. 101.

Cet acide est employé sous la forme de sa lactame, l'isatine, qu'on dissout dans la potasse à 33 0/0, et cette solution est ajoutée à une solution alcoolique de cétone; on obtient ainsi des acides quinoléine-γ-carboniques :

$CO\text{-}CO^2H$ ... NH^2 + CH^2 | CO → CO^2H | C ... C ... C ... N

Cet essai a donné un résultat positif avec cyclopentanone, cyclohexanone, β- et γ-méthylcyclohexanones, cycloheptanone; la menthone gauche (et le *d*-camphre) n'ont pas donné de réaction.

Nous disposons donc de plusieurs méthodes de détermination de la charge des atomes de carbone voisins du carbonyle :

Groupe $—CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2—$	méthodes A, B et éventuellement D et E (méthodes C et F pour $—CH^2\text{-}CO—$)
Groupe $—CH^2\text{-}CO\text{-}CHR—$	méthodes A, C et éventuellement D
Groupe $—CH^2\text{-}CO\text{-}CR^2$	méthodes A, C, E (et F?)
Groupe $—CHR\text{-}CO\text{-}CHR$	méthodes A et éventuellement D
Groupe $—CHR\text{-}CO\text{-}CR^2$	méthode D
Groupe $—CR^2\text{-}CO\text{-}CR^2$	Aucune d'entre elles

toutes ces réactions étant plus ou moins influencées par les groupes alcoyle qu'on peut fixer sur la molécule fondamentale.

Chapitre III. — DÉTERMINATION DE LA CONSTITUTION D'UNE GRANDE ZONE OU DU SQUELETTE CARBONÉ DE LA TOTALITÉ DE LA MOLÉCULE.

Nous allons examiner successivement ces deux questions.

A. — Détermination de la constitution d'une grande zone.

Une méthode permet de caractériser le noyau cyclopentanique dans les cétones monocycliques et polycycliques, c'est la méthode à l'amidure de sodium; Semmler, traitant la fenchone I par cette substance, a coupé le noyau cétonique et a obtenu l'amide II (1) :

(I) $C\langle^{CH^3}_{CH^3}$, CH^2, CO, $C\text{-}CH^3$ (II) $CH\langle^{CH^3}_{CH^3}$, CH^2, $CONH^2$, $C\text{-}CH^3$

(1) Semmler, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2577.

(III) CH^3-C-CH^3 ; $C<^{CH^3}_{CH^3}$; CO ; C-CH^3

(IV) CH^3-C-CH^3 ; $CH<^{CH^3}_{CH^3}$; $CONH^2$; CH^3

Un certain nombre d'autres cas étudiés par A. Haller et ses élèves sont venus montrer l'intérêt de cette réaction pour des déterminations de constitution. C'est ainsi que le diméthylcamphre III a engendré la diméthylcampholamide IV (1), que la tétraméthylcyclopentanone (V) a engendré l'amide correspondante VI (2) :

(V) $\frac{CH^3}{CH^3}>C$ — $C<\frac{CH^3}{CH^3}$; CO

(VI) $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CH^2-C\frac{CH^3}{CH^3}-CONH^2$

Cette réaction a été généralisée avec d'autres alcoylcamphres et d'autres α-tétralcoylcyclopentanones (3) mais le rendement en l'amide de coupure diminue à mesure que le voisinage du carbonyle est plus chargé; avec la tétraméthylcyclopentanone, au contraire, il est sensiblement théorique.

Il semble donc qu'il y ait là une réaction de caractérisation du noyau cyclopentanique; la méthode, pour donner à l'essai de diagnose le maximum de réussite, consisterait à méthyler à satiété autour du carbonyle et à faire agir ensuite l'amidure de sodium. Il y a lieu d'espérer que cette réaction permettra même de distinguer les noyaux cyclopentanique et cyclohexanique car la même opération, réalisée avec l'α-tétraméthylcyclohexanone, a donné naissance avec de mauvais rendements à deux dérivés azotés liquides, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'acide sulfurique; dans l'un des dix essais effectués jusqu'ici nous avons cependant obtenu une très petite quantité de deux produits cristallisés dont l'un a donné une analyse se rapprochant de celle d'une amide de coupure, homologue supérieure de l'amide provenant de la tétraméthylcyclopentanone (4).

Espérons que la poursuite de l'étude de ces questions apportera des résultats susceptibles d'utilisation pour des déterminations de constitution.

(1) A. Haller et E. Bauer, *Ann. de Chim.*, 1917 (9), t. **8**, p. 117. A. Haller et J. Louvrier, *Ann. de Chim.*, 1918 (9), t. **9**, p. 189.

(2) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298, 1616, 1789.

(3) Par ce même procédé le noyau cyclopentanique a pu être encore décelé dans la fluorénone [A. Haller et E. Bauer, *Ann. de Chim.*, 1909 (8), t. **16**, p. 149], dans les dialcoylindanones [A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1472; *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t. **16**, p. 344].

(4) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1927, mémoire en cours d'impression. A titre documentaire il convient d'indiquer que Stohmann [*Journ. f. prakt. Ch.*, 1892 (2), t. **45**, p. 305], en s'appuyant sur les chaleurs de combustion des dérivés polyméthyléniques, a déduit que l'acide camphorique devait être un dérivé penta- ou hexaméthylénique, mais pas tri ou tétraméthylénique.

B. — DÉTERMINATION DE LA CONSTITUTION DU SQUELETTE CARBONÉ DE LA TOTALITÉ DE LA MOLÉCULE.

La méthode de détermination de la constitution du squelette carboné de la totalité de la molécule est classique; elle consiste à faire une coupure oxydante du noyau sur le carbonyle (1). La comparaison des propriétés des acides ainsi engendrés avec celles des acides déjà connus, ou la détermination de la constitution d'acides nouveaux, permet de conclure quant à la structure de la cétone étudiée. Les oxydants généralement employés sont le permanganate de potassium, l'acide chromique et l'acide nitrique. Avec les deux premiers on obtient tout d'abord un acide cétonique qui peut s'oxyder lui-même en diacide ou bien directement des diacides. Ainsi, avec le permanganate de potassium, la cétone I donne l'acide II (2) :

(I) [cycle] CH^3, CO, $(CH^3)^2$ (II) CH^3–CO–CH^2–CH^2–CH^2–C$(CH^3)^2$–CO^2H

avec l'acide chromique, la cétone III donne l'acide IV (3) :

(III) CH^3[cycle]CO, CH^3 (IV) COOH–CH^2–CH^2–CH(CH^3)–CH^2–CO–CH^3

L'acide nitrique est au contraire un oxydant trop violent, dans les conditions dans lesquelles on l'emploie habituellement, pour donner naissance à des acides cétoniques; on obtient presque toujours les diacides aliphatiques correspondant à la structure de la cétone, ou ne correspondant plus qu'à une partie de la structure de la cétone. Ainsi avec l'acide nitrique à 25 0/0, l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone donne de l'acide oxalique et de l'acide α-isopropylglutarique (4).

$(CH^3)^2$CH–CH[cycle, CO]CH–CH^3 → $(CH^3)^2$CH–CH(COOH)[–CH^2–CH^2–]COOH

(1) Ce qui démontre simultanément la présence du groupe CO dans le noyau. Le même renseignement peut être acquis par coupure des isoximes en acides aminés. [WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1900, t. **312**, p. 171].

(2) MASSON, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 517; voir encore p. ex. GODCHOT, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 1151 ; *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 963; GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 751 ; LE BRAZIDEC, *Bull. Soc. chim.* 1915 (4), t. **17**, p. 97.

(3) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1913, t. **395**, p. 74, voir encore p. ex. WALLACH et COLLMANN, *Lieb. Ann.*, 1904, t. **331**, p. 318 ; WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **343**, p. 28.

(4) MARTINE, *Ann. Chim. Phys.*, 1904 (8), t. **3**, p. 95.

et l'αα-diméthylcyclohexanone (1) conduit à l'acide αα-diméthyladipique :

$$\text{cyclohexane}\langle{}^{C(CH^3)^2}_{CO} \longrightarrow (CH^3)_2C(COOH)-CH_2CH_2CH_2-COOH$$

Une influence qu'il faut connaître dans ce genre d'oxydations est celle des groupes alcoyle en α par rapport au carbonyle ; elle ne ressort encore que des travaux de Meerwein et de ses élèves effectués sur l'α.α-diméthyl- (1), l'α.α-diéthyl- (2), l'α.α-di-*n*-propyl- (3), l'α.α-diphénylcyclohexanone (3) au moyen de l'acide nitrique. La cétone diméthylée a donné l'acide α.α-diméthyladipique avec un bon rendement, la cétone diéthylée a conduit à l'acide α.α-diéthyladipique avec difficulté, la di-*n*-propylcyclohexanone s'est oxydée d'une façon peu aisée et l'acide α.α-dipropyladipique n'a pu être obtenu à l'état cristallisé ; enfin la cétone α.α-diphénylée a présenté une telle résistance à l'oxydation que les premiers produits de dégradation formés ont subi eux-mêmes une dégradation ultérieure, la majeure partie de la cétone étant retrouvée inaltérée.

Ainsi la détermination de la configuration du squelette carboné total peut être rendue très malaisée.

Chapitre IV. — LES CONSTANTES PHYSIQUES DES CYCLANONES PEUVENT-ELLES ÊTRE UTILISÉES DANS LES DÉTERMINATIONS DE CONSTITUTION ?

Comme nous allons le voir, l'usage possible de ces constantes est très limité.

Si l'on connaît la nature chimique et le nombre des alcoyles portés par la cétone, la considération des règles suivantes peut, dans certains cas, donner par comparaison avec des cétones connues, une idée de la zone de la molécule cétonique dans laquelle ces groupes peuvent être situés :

a) Le point d'ébullition est d'autant plus bas que des substituants identiques (groupe méthyle) sont plus rapprochés du carbonyle (4) ; le point d'ébullition de cétones isomères comportant plusieurs groupes alcoyle différents, est d'autant plus bas que le substituant le plus lourd est plus rapproché du carbonyle (5).

b) En général la densité est d'autant plus grande que les groupes alcoyle sont plus rapprochés du carbonyle. Il en est de même de

(1) Meerwein et Unkel, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 376, p. 152.
(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 396, p. 200.
(3) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. 419, p. 163.
(4) v. Auwers, *Lieb. Ann.*, 1915, t. 410, p. 287.
(5) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1913, t. 397, p. 181.

l'indice de réfraction (1) comme le montrent les nombres suivants relatifs aux diméthylcyclohexanones isomères :

	Eb.	d_4^{20}	n_D^{20}
CO	171°	0,914	1,448
CO	174	0,906	1,447
CO	184	0,931	1,455
CO	174	0,913	1,448
CO	178	0,905	1,446
CO	177	0,901	1,445
CO	180	0,893	1,442

Pour les réfractions moléculaires, v. Auwers déclare : « La réfrac-
« tion moléculaire de corps isomères est d'autant plus grande que
« les chaînes latérales sont plus éloignées du carbonyle et qu'elles
« sont plus éloignées les unes des autres. Par suite les composés
« symétriques possèdent généralement des exaltations marquées
« tandis que les isomères de constitution opposée ont des réfrac-
« tions moléculaires tout à fait normales ou présentant des dépres-
« sions » (1).

Personnellement nous pensons que les réfractions moléculaires des cétones méthylées sont si voisines de la théorie qu'il est impossible d'en faire usage. La γ.γ-diméthylcyclohexanone cependant a donné une dépression spécifique de — 0,15 tandis que la β.β'-diméthylcyclohexanone offre une exaltation spécifique de + 0,35 (1) (2) ; de plus, la β.β-diméthyl- et l'α-méthyl-γ.γ-diméthylcyclohexanones ont conduit respectivement à une exaltation spécifique de + 0,20 et de + 0,44 ; or, pour ce dernier corps, il a été montré que l'indice de

(1) v. Auwers, *Lieb. Ann.*, 1915, t. **410**, p. 287.
(2) v. Auwers, Hinterseber et Treppmann, *Lieb. Ann.*, 1915, t. **410**, p. 257.

réfraction qui lui avait été précédemment attribué était faux et que son exaltation spécifique n'était que de + 0,10 (1). Mais si cette constante est presque sans valeur pour les dérivés méthylés, il n'en est plus de même avec des cétones alcoylées par des groupes éthyle, *n*-propyle, allyle comme le montre le tableau suivant :

CO
C——C——C——C——C

Cétone	2	3	4	5	6	EM_D	$E\Sigma_D$
(2)	$(C^2H^5)^2$					— 0,23	— 0,15
(2)	$n-(C^3H^7)^2$					— 0,17	— 0,09
(3)	$(CH^3)^2$			$(C^2H^5)^2$		0,35	— 0,19
(4)	$(C^3H^5)^2$				$(C^3H^5)^2$	— 0,65	— 0,25
(4)	$(C^3H^5)^2$	CH^3			$(C^3H^5)^2$	0,82	— 0,30
(4)	$(C^3H^5)^2$		CH^3		$(C^3H^5)^2$	— 0,35	— 0,13
(4)	$n-(C^3H^7)^2$	CH^3			$n-(C^3H^7)^2$	— 1,05	— 0,38

Une valeur anormalement basse de la réfraction moléculaire doit donc appeler l'attention sur la présence de groupes plus lourds que le groupe méthyle. Toutes les molécules figurant dans le précédent tableau contiennent ces groupes plus ou moins lourds en groupes géminés. Est-ce à ces groupes géminés ou à l'accumulation de groupes alcoyle que ce phénomène doit être rapporté, c'est ce que nous cherchons à déterminer.

Chapitre V. — DÉTERMINATION DE LA CONFIGURATION STÉRÉOCHIMIQUE.

La question de la configuration stéréochimique des cyclanones est à peine ébauchée.

Cette stéréochimie cyclanique correspond à deux ordres de faits :

1° L'étude des isomères actifs et de leurs racémiques qui vient d'être réalisée avec le plus grand soin pour l'α- et la β-méthylcyclohexanone (5).

2° L'étude des isomères géométriques (formes cis et trans).

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux isomères géométriques.

Il n'existe pas aujourd'hui la moindre règle générale permettant de distinguer une cétone cis et une cétone trans et l'étude de cette question se limite à l'examen de quelques cas isolés. Avant de l'entreprendre, nous allons voir les méthodes actuellement connues permettant d'atteindre tel ou tel stéréoisomère, méthodes que nous diviserons encore de la manière suivante :

A) Création du carbonyle.

B) Création des alcoyles.

(1) v. Auwers, *Lieb. Ann.*, 1920, t. 420, p. 84.
(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, 1919, t. 419, p. 163.
(3) v. Auwers et Lange, *Lieb. Ann.*, 1915, t. 409, p. 149.
(4) R. Cornubert, *Ann. de Chim.*, 1921 (9), t. 16, p. 141.
(5) Gough, Hunter et Kenyon, *Chem. Soc.*, 1926, t. 129, p. 2052.

A. — Préparation par création du carbonyle.

Trois cas de cette nature ont été trouvés dans la littérature :

1° Faltis et Wagner (1), utilisant la méthode de Blanc, l'ont appliquée aux acides ββ'-diméthyladipiques diastéréoisomères (F. 133° et 103-105°) ; ils ont ainsi obtenu les ββ'-diméthylcyclopentanones stéréoisomères avec un rendement sensiblement théorique, mais sans dire quelle est la forme cis et quelle est la forme trans.

2° Les deux αα'-diméthylcyclohexanones peuvent être obtenues l'une par application de la méthode de Kötz par action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé de l'α-méthylcyclohexanone-α-oxalate d'éthyle et saponification subséquente (2), l'autre par oxydation chromique de l'α.α'-diméthylcyclohexanol provenant de l'hydrogénation du vic.-*m*-xylénol par la méthode catalytique au platine colloïdal en solution acide (3).

3° Skita (4), hydrogénant l'as-ψ-cuménol par le platine colloïdal en solution acide et oxydant ensuite l'alcool ainsi engendré par le mélange chromique, n'a pas obtenu la même 2.4.5-triméthylcyclohexanone-1 qu'en oxydant l'alcool provenant de l'as-ψ-cuménol par réduction par la méthode au nickel de Sabatier. Et Skita ajoute ceci : « Malgré les précautions qu'on doive prendre quant à des « conclusions dans un domaine nouveau, on peut dire, d'après ces « résultats : la réduction de liaisons doubles en solution acide, par « exemple par réduction catalytique au platine, favorise la forma- « tion des formes cis, et la réduction en milieu alcalin et neutre « rend plus facile la formation des formes trans », mais il dit aussi que cette question doit être réexaminée pour les différentes catégories de corps.

B. — Préparation par création des alcoyles.

Nous n'avons trouvé qu'un exemple de cette espèce représentant les expériences de Godechot et Bedos et l'application de la méthode de Bouveault et Chéreau (action de l'iodure de méthylmagnésium sur une cétone chlorée).

La β-méthylcyclohexanone inactive (5), par chloration, a donné à ces auteurs les deux α'-chloro-β-méthylcyclohexanones stéréoisomères, l'une liquide, l'autre solide ; ces deux dérivés, traités par l'iodure de méthylmagnésium, ont conduit aux deux α'-méthyl-β-méthylcyclohexanones cis et trans.

De la même manière, la chloration de la γ-méthylcyclohexanone (6)

(1) Faltis et Wagner, *Lieb. Ann.*, 1923, t. 433, p. 103.
(2) Kötz et Blendermann, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. 88, p. 257.
(3) Skita, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2234.
(4) Skita, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1792.
(5) Godechot et Bedos, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 1374 ; *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 1637 ; 1926 (4), t. 39, p. 95.
(6) Godechot et Bedos, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 751.

a conduit à deux dérivés monochlorés stéréoisomères que l'iodur de méthylmagnésium a convertis en $\alpha . \gamma$-diméthylcyclohexanones cis et trans.

C. — Essais de détermination de la configuration des cétones ainsi préparées.

Des quatre essais de préparation de cétones stéréoisomères précédemment mentionnées, trois seulement ont conduit à des tentatives de détermination de la configuration stéréochimique, ce sont ceux de Skita et Godechot et Bedos.

a) Les cyclohexanones (2.4.5-triméthylcyclohexauones-1) provenant de l'oxydation chromique des cyclohexanols, obtenus par Skita (1), l'un par hydrogénation de l'as-ψ-cuménol par le platine colloïdal et l'autre par hydrogénation du même phénol par le nickel, ont été dénommées cis et trans par cet auteur en faisant appel à la conclusion suivante d'Auwers : « D'après les déterminations effec- « tuées jusqu'ici, les produits d'hydrogénation préparés par les « méthodes de Skita et de Willstätter, quand ils sont polyméthylés, « possèdent une densité et un indice de réfraction plus élevés que « les produits obtenus par la méthode de Sabatier, et, au contraire, « des réfractions moléculaires plus petites. Des règles établies pré- « cédemment sur les relations entre la structure et les constantes « physiques des dérivés hydroaromatiques, il résulterait que dans « les molécules des premiers produits, les substituants seraient « plus rapprochés, c'est-à-dire qu'elles représenteraient avant tout « des modifications cis tandis que le procédé plus violent de Saba- « tier fournirait davantage de formes trans » (2). Skita. considérant alors la constitution des deux cétones ainsi obtenues :

	Cétone obtenue par oxydation du cyclohexanol préparé par la méthode d'hydrogénation	
	de Sabatier	au platine colloïdal
Eb.	195°	193°
d_4^{20}	0,896	0,905
n_D^{20}	1,448	1,450
$E\Sigma_D$	+ 0,23	+ 0,02

en a conclu que l'isomère préparé par le platine colloïdal doit être l'isomère cis et que la cétone provenant de l'alcool engendré par la méthode de Sabatier serait la forme trans.

b) C'est à cette même règle d'Auwers que Godechot et Bedos ont fait appel pour dénommer leurs deux γ-méthyl-α-méthylcyclohexanones (3) ; ces auteurs ont trouvé les constantes suivantes :

(1) Voir note (4), page 590.
(2) V. Auwers, *Lieb. Ann.*, 1921, t. 420, p. 92.
(3) Godechot et Bedos, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 751.

Cétone obtenue	par oxydation du cyclohexanol préparé par hydrogénation du xylénol correspondant par la méthode de Sabatier	par la méthode de Bouveault et Chéreau
Eb.	176°,5	171°
d_4^{16}	0,9121	0,9004
n_D^{16}	1,446	1,4429
RM	36,8	37,09

Ils en ont conclu que la cétone préparée par oxydation chromique était cis et que celle obtenue par alcoylation était trans.

Si l'on compare ces deux résultats, on voit que la méthode de Sabatier conduit dans l'exemple de Skita à l'isomère trans et dans le cas de Godechot et Bedos à l'isomère cis. Étant donné le peu de développement de nos connaissances dans ce domaine, toute critique est malaisée à tous points de vue et toute règle proposée ne peut *a priori* qu'être considérée comme un progrès; il est cependant curieux de voir que la méthode de Sabatier conduit à deux conclusions différentes. Il est vrai que dans un cas il y a trois alcoyles identiques et que dans l'autre il n'y en a que deux, et, de plus, que la règle d'Auwers n'est basée que sur des analogies et constitue somme toute une extrapolation.

c) Enfin (1) Skita (2), dans son étude de l'α.α'-diméthylcyclohexanone a conclu à la nature trans de cette cétone par le raisonnement suivant : si la cétone en expérience est une forme cis I, la réduction en cyclohexanol donnera des corps différents II ou III, suivant qu'on opérera en milieu acide ou en milieu alcalin, tandis que si c'est une forme trans IV, les mêmes opérations ne pourront donner qu'un seul et même alcool, les formules V et V' étant superposables :

(II) : CH^3 (6), OH (1), CH^3 (2), au-dessus — ← — (I) : CH^3 (6), CO (1), CH^3 (2), au-dessus — → — (III) : CH^3 (6), CH^3 (2), au-dessus ; OH (1), au-dessous

(V) : OH (1), CH^3 (2), au-dessus ; CH^3 (6), au-dessous — ← — (IV) : CH^3 (2), au-dessus ; CO (1) ; CH^3 (6), au-dessous — → — (V') : CH^3 (2), au-dessus ; CH^3 (6), OH (1), au-dessous

(1) De plus v. Braun et Haensel *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1999 ont caractérisé les formes *cis* et *trans* de la β.β' diméthylcyclohexanone en utlisant le fait que chez cette cétone, qui comporte deux atomes de carbone asymétriques, la forme *cis* doit être la forme inactive par nature et la forme *trans* doit être la forme racémique. Ils ont fait l'oxime de cette cétone, l'ont divisée en une oxime cristallisée et une oxime liquide qu'ils ont transformées en amines. L'une a pu être dédoublée par l'acide tartrique, l'autre n'a pu l'être.

(2) Skita, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2234.

L'expérience ayant montré que la réduction de cette cétone en solution acide sous l'influence du platine colloïdal, et celle eu milieu alcalin par le sodium et l'alcool, ont donné le même cyclohexanol, cet auteur en a conclu que cette cétone (d'oxime fondant à 86°) est une forme trans (1).

Tels sont les seuls cas qu'il nous a été possible de trouver dans la littérature; aucune « preuve chimique » n'a encore pu être apportée, puisque ces corps sont monofonctionnels, mais il n'est pas impossible de concevoir que des « preuves chimiques » pourraient être produites dans le cas d'une α.α'-dialcoylcyclohexanone par substitution des deux autres atomes d'hydrogène en α et α' par des chaînes latérales portant des groupes chimiquement actifs; de plus, il y a lieu d'espérer que des différences de vitesse de réaction entre deux formes stéréoisomères surgiront des expériences que poursuivent Vavon et Anziani (2) avec le succès que Vavon et ses collaborateurs ont connu avec les cyclohexanols cis et trans dans les différences de vitesse de saponification de leurs éthers-sels.

3e Partie. — Considérations théoriques.

La théorie de la tension.

Baeyer en 1885 (3) écrivait dans un de ses mémoires les lignes suivantes : « La cyclisation est évidemment le phénomène qui peut « le mieux donner des renseignements sur la disposition des atomes « dans l'espace. Lorsqu'une chaîne à cinq ou six termes se laisse « facilement cycliser tandis qu'une chaîne de plus ou de moins « de termes ne se laisse que difficilement cycliser ou ne se laisse « pas cycliser du tout, il faut bien qu'il y ait à cela des raisons « spatiales. Une théorie concernant la configuration spatiale des « combinaisons carbonées doit naturellement partir de la cyclisa- « tion ». Puis, s'appuyant sur les résultats acquis par Le Bel et Van't Hoff concernant les caractères de l'atome de carbone : tétravalence, identité des quatre valences entre elles, répartition régulière de ces valences dans l'espace suivant les lignes de jonction du centre d'un tétraèdre régulier aux sommets de ce dernier, il formulait la proposition suivante connue sous le nom de « théorie de la tension » : « *les quatre valences de l'atome de carbone agissent dans « les directions qui relient le centre de la sphère (dans laquelle le « tétraèdre régulier est inscrit) aux sommets du tétraèdre, directions « qui font entre elles un angle de 109°28'. La direction d'attrac- « tion peut subir une déviation qui entraîne une tension qui aug- « mente avec la grandeur de cette déviation.* »

Utilisant les modèles de Kekulé, il faisait observer que si l'on

(1) Tandis que celle d'oxime fondant à 119° sur laquelle nous avons fait agir l'aldéhyde benzoïque serait la forme cis; un recoupement de cette conclusion nous parait indispensable.

(2) Vavon et Anziani, Société chimique de France, Nancy, 18 décembre 1926.

(3) V. Baeyer, *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 2269.

essaie de relier un certain nombre d'atomes de carbone sans contrainte, c'est-à-dire dans la direction des fils du modèle, on obtient, ou bien une ligne en zig-zag, ou bien un noyau pentatomique; or l'angle du pentagone régulier est 108°, valeur très voisine de 109°28' angle des directions d'attraction entre elles, les atomes de carbone étant disposés dans un même plan (1) et les valences les reliant formant par suite un polygone régulier. De plus, pour réaliser un noyau plus grand ou plus petit, il faut dévier dans un sens ou dans l'autre les fils du modèle, c'est-à-dire qu'on crée une tension au sens de la proposition de Baeyer. Ainsi, pour créer un noyau de n atomes de carbone il faut dévier chaque direction d'attraction d'un angle égal à la moitié de $109°28'-\alpha$, cet angle α étant égal à l'angle du polygone régulier d'ordre n, ce qui conduit aux nombres suivants :

Noyau d'ordre	2 (liaison double)	3	4	5	6	7 ...
Angle mesurant la tension ..	+ 54°,44'	+ 24°,44'	+ 9°,34'	+ 0°,44'	− 5°,16'	− 9°,33'...

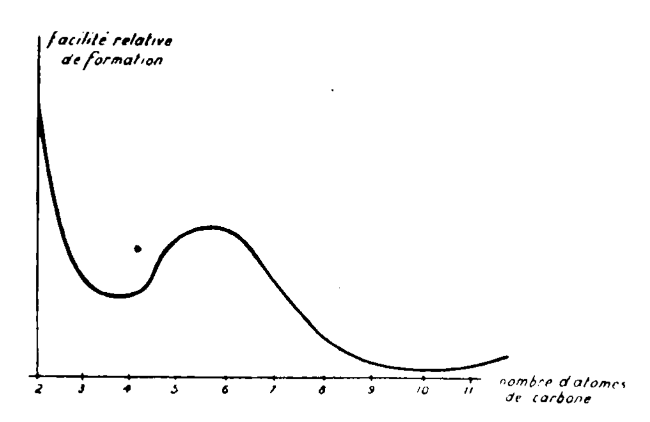
Baeyer expliquait ainsi certains faits observés : la coupure plus facile des dérivés cyclopropaniques et cyclobutaniques en produits aliphatiques par comparaison avec des dérivés cyclohexaniques, et la génération de ces dérivés cyclopropaniques et cyclobutaniques avec des rendements plus mauvais que pour les dérivés cyclohexaniques.

Une conséquence de cette théorie devait être que les noyaux devaient se former d'autant plus difficilement que la tension était plus grande et que leur stabilité devait être d'autant plus grande que cette tension était plus faible. Une vérification expérimentale de ces considérations pouvait être atteinte par la détermination de la facilité relative avec laquelle se forment les dérivés polyméthyléniques cycliquement homologues, ainsi que par l'aptitude comparée de rupture de ces dérivés vis-à-vis de réactifs déterminés. Comment se comportent à ces divers points de vue les cétones cycliques ?

(1) Les formules uniplanes des systèmes cycliques sont depuis quelques années très discutées; voir par ex. MOHR, *Journ. f. prakt Ch.*, 1918, t. **98**, p. 352; 1922, t. **103**, p. 316; 1924, t. **107**, p. 39. Voir aussi MEERWEIN et SCHAFER *Journ. f. prakt Ch.*, 1922, t. **104**, p. 289, qui aboutissent à cette idée que le noyau cyclohexanique et les noyaux supérieurs doivent être représentés par des formules multiplanes du fait du passage possible du noyau cyclohexanique au noyau cycloheptanique et vice versa, ce qui conduit à l'idée qu'il n'y a pas dans ce cas de différence de stabilité entre les noyaux cyclohexanique et cycloheptanique, car on ne pourrait comprendre la formation d'un noyau plus tendu à partir d'un noyau moins tendu. Telle est également l'opinion de RUZICKA (*Helv. chim. Acta*, 1926, t. **9**, p. 499), qui s'appuie sur la grande stabilité des noyaux carbonés supérieurs et sur l'accroissement irrégulier des volumes moléculaires des homologues cycliques, etc.

Les expériences de Ruzicka et la théorie de la tension.

D'abord les réactions de préparation de ces corps par cyclisation infirment-elles ou confirment-elles cette théorie? Jusqu'à ces toutes dernières années on a pu dire que la formation des cétones par cyclisation était en accord avec la théorie de la tension. La pyrogénation du succinate et du glutarate de calcium, comme nous l'avons vu précédemment, n'a pas donné les cétones correspondantes, mais la calcination du succinate de calcium a fourni la cyclopentanone et la cyclohexanedione tandis que celle du glutarate de calcium a conduit à une cétone à odeur de cyclohexanone. Par contre, les adipate, pimélate et subérate de calcium ont engendré la cyclopentanone, la cyclohexanone et la cycloheptanone; enfin la distillation du sel de calcium de l'acide azélaïque n'a donné que des traces de cyclooctanone; de même la cyclononanone a été obtenue avec de mauvais rendements (1). Les cétones les plus facilement accessibles étaient donc celles qui, dans la théorie de Baeyer, présentaient le minimum de tension. La même conclusion ne peut plus être développée aujourd'hui, alors que Ruzicka vient de montrer que chez les cyclanones supérieures le rendement minimum, par calcination des sels de thorium, est obtenu avec la cyclo-undécanone, le rendement augmentant ensuite progressivement jusqu'à prendre une valeur appréciable avec la cyclooctadécanone. Ruzicka et ses collaborateurs (2) arrivent ainsi à la courbe suivante de facilité relative de formation des cycles en fonction du nombre d'atomes de carbone du noyau :



(1) Le même phénomène s'observe dans la cyclisation des éthers des acides gras en éthers cyclanonecarboniques (méthode de Dieckmann); le malonate d'éthyle donne un dérivé cyclohexanique (l'éther phloroglucinetricarbonique), le succinate d'éthyle conduit à l'éther succinylosuccinique, dérivé cyclohexanique; le glutarate d'éthyle ne se condense pas en un dérivé tétraméthylénique; par contre, l'éther adipique et l'éther pimélique se cyclisent facilement.

(2) RUZICKA, BRUGGER, PFEIFFER, SCHINZ et STOLL, *Helv. chim. Acta*, 1926, t. 9, p. 499.

Au délà du noyau cyclo-undénanique, cette courbe doit remonter pour rendre compte des faits ; elle est donc en contradiction avec la théorie de Baeyer.

La stabilité des noyaux est-elle d'autant plus grande que la tension est plus faible? Ruzicka et ses collaborateurs (1) viennent de montrer que les cétones supérieures, de la cycloheptanone à la cyclononanone, de la cyclododécanone à la cyclooctadécanone, chauffées avec de l'acide chlorhydrique à 180-190°, subsistent rigoureusement inaltérées (sauf condensation partielle en dérivé de poids moléculaire élevé et formation de produits de carbonisation). De même la cycloheptadécanone, envoyée sur l'oxyde de thorium à 400-420°, n'a pas été décomposée sauf carbonisation partielle. A partir du noyau cyclopentanique, la stabilité est donc constante. Par contre, ces auteurs rappellent que le noyau tétragonal de la nopinone I est ouvert par ébullition de cette cétone avec des acides dilués. [A côté de la nopinone nous placerons la rupture du noyau triangulaire de la thuyone II par ébullition avec de l'acide sulfurique ou phosphorique étendu donnant l'isothuyone III].

```
        CH                    CH2                          CH3
      /  |  \                /   \                           \
CH2      |     CH2    CH3                        CH3          \
 |       |      |         >CH-C ----CH               >CH-CH---C
 |  CH3-C-CH3   |     CH3      |      |          CH3      |     ||
CH2         \  CH             CH2   CH-CH3               CH2   C-CH3
    \          /                \   /                      \   /
        CO                        CO                         CO
       (I)                       (II)                       (III)
```

En réalité ces comparaisons ne sont pas absolument fondées, car il s'agit ici de systèmes polycycliques qu'il nous paraît difficile de confronter avec des systèmes monocycliques (2).

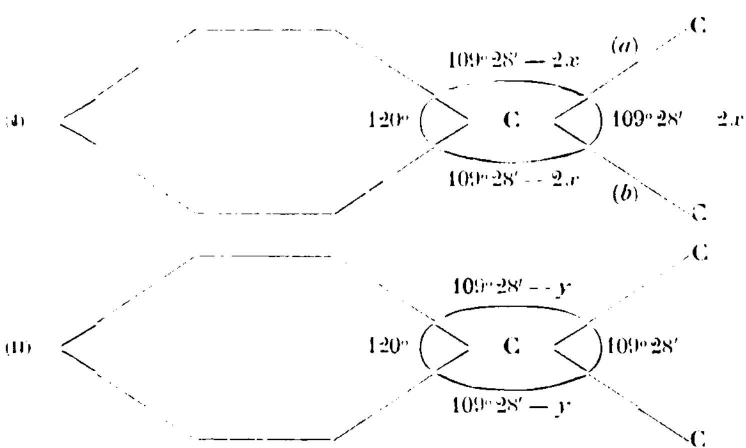
La théorie de la tension modifiée.

Beasly, Ingold et Thorpe en 1915, puis Ingold en 1921, ont apporté des modifications à la théorie de la tension de Baeyer, pour rendre compte de l'influence des groupes substituants telle que l'expérience l'a fait connaître et, d'une manière plus satisfaisante, de l'influence du nombre des atomes de carbone du noyau sur la cyclisation. Cette deuxième question nous paraît d'ailleurs avoir perdu une partie de son intérêt du fait des découvertes de Ruzicka.

(1) Voir note 2, p. 595.

(2) A côté de ces faits nous placerons aussi la facile rupture de la tétraméthylcyclopentanone qui s'oppose à l'action difficile de l'amidure de sodium sur la tétraméthylcyclohexanone (v. p. 585) ; cette dernière réaction n'étant pas étudiée à fond, nous ne pouvons conclure d'une façon définitive, mais nous pouvons dire cependant que la tétraméthylcyclohexanone est mal attaquée dans des conditions dans lesquelles la coupure de la tétraméthylcyclopentanone est pour ainsi dire intégrale. Ces faits nous paraissent aussi en opposition avec la théorie de Baeyer.

Beasly, Ingold et Thorpe (1) considèrent que le fait d'amener l'angle 109°28′ que font les valences d'un atome de carbone à l'angle de tel polygone régulier (120° par exemple pour le noyau cyclohexanique), ce qui crée une tension au sens de la théorie de Baeyer, doit modifier l'angle des deux autres valences (*a*) et (*b*) de cet atome de carbone devenu nucléaire; autrement dit, doit-on admettre le schéma I dans lequel les valences (*a*) et (*b*) divisent uniformément l'espace autour du noyau, ou bien le schéma II dans lequel cet angle est resté l'angle du tétraèdre régulier :



Les auteurs calculent que la correction d'angle y vaut 2°41′ et que x est égal à 1°6′, c'est-à-dire que l'angle 109°28′–2x vaut 107°16′. Ils ont cherché à vérifier ces idées théoriques en comparant la facilité de formation de spirodérivés (cyclisation au moyen de deux chaînes latérales fixées à un même atome de carbone d'un cycle) et de composés cycliques simples (cyclisation de corps aliphatiques). Si l'hypothèse précédente (schéma I) est exacte, la formation du spirodérivé engendré par l'acide III sera plus facile que celle du corps monocyclique auquel doit conduire le corps IV (et sa stabilité sera plus considérable) :

(III) $CH^2\begin{cases} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{cases}C\begin{cases} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \end{cases}$ (IV) $(CH^3)^2C\begin{cases} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \end{cases}$

C'est précisément à ce résultat qu'arrivent Beasly, Ingold et Thorpe. La théorie de la tension modifiée interprète donc les faits expérimentaux (2).

(1) Beasly, Ingold et Thorpe, *Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 1080.

(2) Cependant cette théorie de la tension modifiée conduit aussi Baker et Ingold (*Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 122) à penser que le noyau cycloheptanique doit comporter des particularités. « L'hypothèse initialement « suggérée par Beasly, Ingold et Thorpe, c'est-à-dire que lorsque deux

La modification apportée ensuite par Ingold (1) part de cette idée que dans les noyaux polyméthyléniques on trouve avant tout des groupes $-CH^2-$ reliés entre eux conformément au schéma :

```
H       C
 \     /
  >C< )α
 /     \
H       C
```

. S'appuyant alors sur les travaux de Kopp, Traube, etc. d'après lesquels l'atome d'hydrogène, dans les composés organiques, occupe un volume bien plus petit que l'atome de carbone, Ingold indique que les deux atomes de carbone reliés à l'atome de carbone du groupe méthylénique, occupent un volume plus grand de l'espace environnant que les deux atomes d'hydrogène, et par suite il calcule, en utilisant les valeurs de Traube pour les volumes atomiques de ces deux éléments, que l'angle α doit être 115,3° au lieu de 109°28'. En adoptant cette valeur de 115,3°, il calcule de combien les atomes de carbone terminaux d'une chaîne, doivent se rapprocher pour former un noyau d'ordre *n*, et il obtient les nombres suivants qu'il compare, d'une part avec les tensions de Baeyer, d'autre part avec les déterminations thermiques de Stohmann et Kleber (*Journ. f. prakt. Ch.*, 1892, t. **45**, p. 475), c'est-à-dire avec les quantités de chaleur absorbées dans la formation des composés de constitution similaire contenant les différents noyaux polyméthyléniques, par élimination de deux atomes d'hydrogène à partir des composés aliphatiques correspondants :

Noyau d'ordre *n*	3	4	5	6	7
Nombre trouvé	0,345	0,427	0,220	0,207	0,730
Donnée thermochimique	38,1	42,6	16,1	14,3	
Tension de Baeyer	24°,7	9,7	0,7	5,3	9,5

« valences d'un atome de carbone sont incluses dans un noyau, les « deux autres se disposent d'elles-mêmes de façon à diviser l'espace « extérieur au noyau aussi également que possible, conduit à cette « idée qu'une augmentation dans le nombre des atomes de carbone « composant le noyau, est accompagnée d'une diminution continue de « l'inclinaison entre les valences non nucléaires. Ainsi, par la seule « théorie, une augmentation continue de la facilité avec laquelle un « deuxième noyau peut être formé par l'élimination de groupes fixés « à des résidus d'acide acétique doit être attendue si l'on monte dans « la série cyclique ». Mais l'expérience a montré que les dérivés cycloheptaniques donnent des résultats similaires à ceux de la série cyclohexanique, résultats acquis par Beasly, Ingold et Thorpe ; les spirodérivés cycloheptaniques ne sont pas aussi facilement formés (ni aussi généralement stables) que les dérivés cyclohexaniques correspondants et, au point de vue étudié, la série cycloheptanique semble occuper une position intermédiaire entre les séries cyclohexanique et cyclopentanique. Les auteurs en déduisent que dans le noyau cycloheptanique, il doit exister quelque chose qui réduit grandement la tension et par suite le rapprochement des deux résidus d'acide acétique.

Thorpe et ses collaborateurs tentent aussi de trouver un support expérimental à ces valeurs angulaires par l'étude du phénomène de tautomérie cyclique (*Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1430 ; 1923, t. **123**, p. 118, 1206, 2865.

(1) INGOLD, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 305.

La comparaison de ces nombres conduit l'auteur à la conclusion suivante : « les nombres ainsi obtenus ne sont pas seulement en « excellent accord avec les déterminations thermiques de Stohmann et Kleber, mais sont encore en complet accord qualitatif « avec l'expérience plus purement chimique de la formation de tels « noyaux, en particulier avec la difficulté avec laquelle se produit « la fermeture du noyau cyclobutanique (1) et avec la facilité « presque égale de formation des noyaux cyclopentanique et cyclohexanique ».

De plus « l'effet frappant dont jusqu'ici aucune explication ne « paraît avoir été suggérée, du groupe géminé sur la cyclisation, « est très facilement interprété ». Ces faits s'expliquent par l'idée que des groupes fixés à un atome de carbone portant deux groupes méthyle (II) sont plus rapprochés que les mêmes groupes ou des groupes similaires fixés à un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène (I), et quand les constituants du groupe géminé font eux-mêmes partie d'un noyau (III), une nouvelle convergence des groupes fixés va se produire, comme le pensent Beasly, Ingold et Thorpe (voir précédemment) :

(I) H, H >C< C, C ; $\alpha = 115,3°$

(II) CH^3, CH^3 >C< C, C ; $\alpha = 109,5°$

(III) cyclohexane >C< C, C ; $\alpha = 107,2°$

Or la formation des cyclobutanones par les méthodes de Boussingault et de Dieckmann sont en accord avec ces idées théoriques. L'acide glutarique (schéma I) n'a pas donné à Kon de corps permettant de saisir la production intermédiaire d'une cyclobutanone, l'acide β.β-diméthylglutarique (schéma II) n'a fourni que le produit d'isomérisation de la cyclobutanone attendue et les produits de destruction de ce produit d'isomérisation, l'acide cyclohexanediacétique (schéma III) a engendré une petite quantité de cyclobutanone. Ces cétones se forment donc d'autant mieux,ont une stabilité d'autant plus grande, que, dans la théorie de la tension modifiée, les angles des valences non nucléaires sont plus petits, elles se formeraient donc d'autant mieux que les groupes réagissants seraient plus rapprochés.

4e Partie. — Conclusions.

Quelle réponse peut-on actuellement faire à la question posée au début de cette conférence : quelle est l'influence des groupes alcoyle, aryle ou cyclyle et des groupes géminés sur la formation et les propriétés des cétones ? Que peut-on de plus en déduire au point de vue de notre connaissance de la fonction cétone ?

(1) Dans le but de montrer que le noyau cyclopropanique se forme plus facilement que le noyau cyclobutanique, l'auteur a engagé des expériences qui ont été d'accord avec cette conception (Ingold, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 305 et 951).

A. — Influence des groupes alcoyle sur la formation des cétones.

L'étude précédente montre :

1° *Que ces groupes facilitent la formation des cétones par cyclisation* (1). — *a*) Dans la méthode de cyclisation de Blanc. le rendement n'est que de 50 0/0 avec la cyclopentanone et la cyclohexanone fondamentales, mais devient presque théorique à la moindre alcoylation.

b) Avec les éthers glutariques (méthode de cyclisation de Dieckmann), la seule cyclobutanone ayant pu être décelée, d'ailleurs par les produits de sa décomposition, est celle à attendre du β.β-diméthylglutarate d'éthyle ; de plus le cyclohexane-gem-diacétate d'éthyle a donné une spirocyclobutanone avec un rendement de 1 0/0, ce qui montre l'influence des groupes géminés (ou des atomes de carbone quaternaires).

c) Les seuls glutarates de calcium (méthode de cyclisation de Boussingault) ayant engendré des cyclanones en petite quantité, sont les α.α-diméthyl- et diéthylglutarates ; de plus ce n'est qu'avec les cyclopentane-, hexane- et heptane-gem-diacétates de calcium que les cétones à attendre ont pu être décelées par l'examen de leurs produits d'isomérisation et de décomposition.

De cette influence favorable sur la cyclisation, faut-il conclure que les cétones naturelles se forment par cyclisation comme l'admet Kremers (2) par exemple dans son essai de biogenèse des constituants des essences de Mentha piperita et de Mentha spicata?

2° *Que le groupe $CH(CH^3)^2$ substitué par un OH* (*méthode de Meerwein*) est celui qui, de tous les groupes $-CHR^2$ aliphatiques étudiés, se transpose le plus facilement en un groupe géminé $C(CH^3)^2$ avec gradation cyclique. Doit-on voir là un fait en liaison avec la présence constante de l'un de ces deux squelettes carbonés

(1) Ingold, que cette question intéresse également, fait ressortir en particulier les faits suivants : (*Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 305), Perkin et Thorpe ont trouvé que l'acide α.α-diméthyl-butane-α.β.δ-tricarbonique est facilement converti en un dérivé cyclopentanonique de formule :

```
         CH²——CH²
CO²H-CH<       |
         C(CH³)²-CO
```

par simple ébullition de son sel de sodium avec de l'anhydride acétique, réaction qui n'a pas été observée avec les acides adipiques ne contenant pas de groupes gem-dialcoyle. Il signale aussi (Chandrasena et Ingold, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1552) que l'acide trans-dihydrocampholénique se transforme spontanément en camphre par chauffage à 60° avec une solution aqueuse de chaux contenant de l'oxyde d'argent en suspension :

```
CH²-CH-CH²-CO²H             CH² ——CH———CH²
|      \                    |     |      |
|       C(CH³)²     —>      |  CH³-C-CH³ |   + H²O
|      /                    |     |      |
CH²-CH-CH³                  CH²———C————CO
                                  |
                                  CH³
```

(2) Kremers, *Journ., biol. chem.*, 1922, t. 50, p. 31; *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 32, p. 1172.

dans les formules des cyclanones naturelles ? Il est impossible de répondre actuellement à pareille question ;

3° *Que les groupes alcoyle doivent gêner la formation des cétones par oxydation chromique ;*

4° *Que tout groupe alcoyle saturé se fixe d'autant plus difficilement sur une cétone* (méthodes d'alcoylation), *que ce groupe est plus lourd* (méthyle, éthyle, isopropyle).

B. — Influence des groupes alcoyle sur les propriétés des cétones.

I. — En ce qui concerne l'influence de ces groupes sur les propriétés du groupe carbonyle, nous voyons qu'ils *augmentent la stabilité* (1) *des cétones en diminuant l'activité du carbonyle* (2).

Chez les *cyclohexanones* ils diminuent en effet.

a) La facilité de combinaison avec l'hydroxylamine, la semicarbazide, le bisulfite de sodium.

b) L'oxydabilité des cétones au carbonyle.

c) La production de la forme énolique.

Chez les *cyclopentanones* (car chez les cyclohexanones le phénomène se présente d'une façon différente) les groupes alcoyle permettent la coupure du noyau lorsque deux atomes de carbone quaternaires sont en α par rapport au carbonyle, le rendement en produit de coupure diminuant lorsque les alcoyles s'alourdissent. Les études relatives aux cyclopentanones n'ont pas été assez poussées

(1) Ingold (*Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 305), comme influence des groupes géminés, rappelle le résultat obtenu par Perkin et Thorpe avec l'anhydride α.β β-triméthylglutarique qui cristallise en milieu aqueux avec de l'eau de cristallisation. Il rappelle aussi que les seules β-lactones connues contiennent le groupe gem-dialcoyle. Il y a donc augmentation nette de la stabilité et cet auteur se demande si la stabilité relativement considérable des dialcoyl- et des diarylcétènes ne peut pas être attribuée à la même cause. Il rappelle aussi que l'acide trans-dihydrocampholénique, qui se transforme spontanément en camphre, conduit en fait à une cyclopentanone comportant deux atomes de carbone quaternaires ; or la stabilité du camphre est trop connue pour qu'il y ait besoin d'insister à son sujet.

(2) Un groupe alcoyle déterminé présente-t-il un effet maximum ? De tout cet exposé il ressort que le groupe isopropyle a une influence plus grande que le groupe éthyle, lequel intervient lui-même avec plus d'énergie que le groupe méthyle (alcoylation et coupures), mais il est possible que des groupes immédiatement supérieurs aient une influence moindre, comme tendrait à le montrer l'essai de Kötz sur le groupe isobutyle [v. p. 557, note (5)]. Dans tous les cas l'influence du groupe isopropyle, plus forte que celle du groupe propylique normal, ressort des essais de condensation avec l'aldéhyde benzoïque (et de différents travaux effectués par divers expérimentateurs avec des corps non cétoniques : accentuation maxima de la différence de vitesse de saponification des éthers des alcoylcyclohexanols cis et trans (Vavon, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 666 ; Vavon et Callier, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 979) ; accentuation de l'influence des groupes d'isoalcoyle sur la saponification des anilides (Davis, *Chem. Soc.*, 1909, t. 95, p. 1397).

pour permettre des conclusions quelconques relativement aux autres propriétés du CO.

II. — En ce qui concerne l'influence des groupes alcoyle sur les propriétés des atomes d'hydrogène en α chez les *cyclohexanones*, nous voyons :

a) Que ces groupes diminuent l'activité de certains atomes d'hydrogène en α' par rapport au carbonyle et apportent alors des perturbations dans la condensation de ces corps avec les aldéhydes aromatiques en empêchant la formation de benzylidéniques attendues [et en α et α' en gênant la formation de « combinaisons tétrahydropyroniques » à moins que ce soit une influence stérique].

b) Que ces groupes diminuent chez les cétones α ou β-monoalcoylées, la faculté de substitution des atomes d'hydrogène en α par des halogènes et l'on n'obtient que des cétones α'-halogénées du type -CHX-CO-CHR- (chez certaines cyclohexanones dialcoylées, les conditions de substitution sont déjà plus compliquées car on peut obtenir le corps -CRX-CO-CH^2-CHR'- ou le corps -CHR-CO-CHX-CHR'- suivant les valeurs de R et de R').

c) Que ces groupes rendent au contraire plus grande, chez les cétones α-monoalcoylées, la faculté de substitution par du sodium de l'atome d'hydrogène en α, par comparaison avec la même faculté de substitution des atomes d'hydrogène en α', car la sodation des cétones du type -CH^2-CO-CHR- par l'amidure de sodium, suivie de l'action d'un halogénure d'alcoyle ou de sulfate de méthyle, donne un mélange contenant une grande quantité de cétone dissymétrique (1) $\alpha.\alpha$ (-CH^2-CO-CRR'-) à côté d'une petite quantité de cétone symétrique $\alpha.\alpha'$(-CHR-CO-CHR'-) (2).

III. — Enfin les groupes géminés constitués par des groupes alcoyle autres que le groupe méthyle (ou ces groupes alcoyle eux-mêmes) influent sur les constantes physiques de ces cétones en diminuant la valeur de la réfraction moléculaire.

C. — Les propriétés ultimes du carbonyle.

Ainsi les propriétés les plus généralement utilisées pour le décèlement du groupe carbonyle dans une molécule (combinaison avec l'hydroxylamine et la semicarbazide) s'éteignent assez rapidement. Il n'est donc pas suffisant de dire qu'une molécule ne comporte pas de fonction cétonique parce qu'elle ne donne ni oxime ni semicarbazone.

Avec des cétones très chargées, la diagnose du groupe carbonyle ne peut se faire qu'avec des réactions généralement peu utilisées pour

(1) Peut-être y a-t-il intermédiairement transposition d'un groupe alcoyle.

(2) De ce fait il faut rapprocher le suivant : la déshydratation de l'α-méthylcyclohexanol -CH^2-CHOH-CHR- fait éliminer à l'état d'eau, l'atome d'hydrogène en α d'une façon prédominante et l'on obtient le carbure -CH^2-CH=CH- (Wallach, *Lieb. Ann.*, 1908, t. 359, p. 307) ; l'activité de l'atome d'hydrogène en α est ici plus grande que celle des atomes situés en α'.

des caractérisations. Un cas de cette nature s'est offert à Staudinger et Rheiner (1) qui ont étudié la triphénylcyclobutanone de formule :

$$\begin{array}{l}(C^6H^5)^2C{-}{-}CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ C^6H^5{-}CH{-}CH^2\end{array}$$

dont le CO présente une « inertie remarquable » ; la phénylhydrazine n'a pas réagi, le pentachlorure de phosphore non plus et le carbonyle n'a pu être décelé que par la génération d'un alcool tertiaire par l'iodure de méthylmagnésium; de plus le groupe -CH²- voisin du CO n'a pas donné lieu à une condensation avec l'aldéhyde benzoïque.

La réaction des cétones avec l'iodure de méthylmagnésium paraît donc être l'une des réactions ultimes du carbonyle. Il en est de même de la réduction par le sodium et l'alcool absolu ; des cétones très chargées comme l'α-tétra-*n*-propylcyclohexanone engendrent encore leur alcool par ce procédé (2).

D. — Les réflexes cétoniques intramoléculaires.

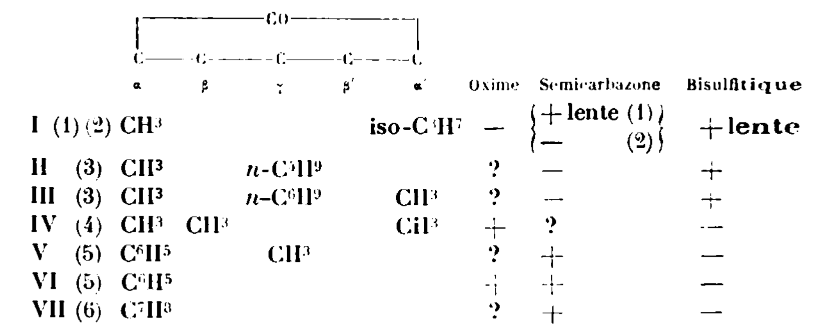
On peut alors se poser la question suivante : y a-t-il un ordre régulier de disparition des propriétés des cétones, c'est-à-dire pratiquement, la faculté de combinaison avec le bisulfite est-elle toujours la première à disparaître? Dans ce cas toute cétone ne donnaut plus ni oxime ni semicarbazone ne devra pas se combiner au bisulfite. Quelle réponse l'étude comparée des propriétés des 112 cyclohexanones et cyclopentanones actuellement connues, permet-elle de faire? Nous n'avons pu comparer que le comportement de sept cyclohexanones réunies dans le tableau suivant (les signes + et — représentent une production ou une non-production du corps cherché).

Chez les cétones IV à VII la propriété qui s'éteint la première semble bien être la faculté de combinaison avec le bisulfite, mais il n'en est plus de même pour la cétone I qui ne donnerait plus d'oxime tandis qu'elle engendrerait encore, quoique lentement (?), une semicarbazone et une combinaison bisulfitique; il n'en est plus ainsi encore pour les cétones II et III qui fournissent une combinaison bisulfitique et ue donnent plus de semicarbazone.

En est-il de même pour le comportement des cétones vis-à-vis du chlorhydrate d'hydroxylamine et du chlorhydrate de semicar-

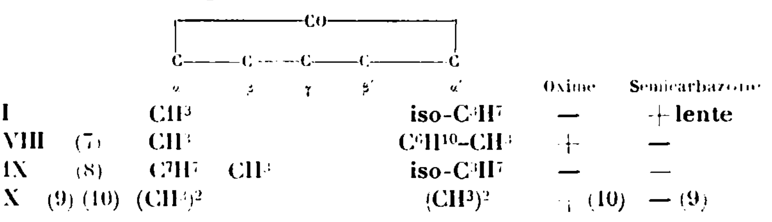
(1) Staudinger et Rheiner, *Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7, p. 8.

(2) Des phénomènes identiques ont été observés en série aliphatique sur les hexalcoylacétones et en série aromatique sur les trialcoylacétophénones et diphénylpolyalcoylpentanones (A. Haller et E. Bauer, *Ann. Chim. Phys.*, 1913 (8), t. 28, p. 373; 1913 (8), t. 29, p. 313). Par exemple l'hexaméthylacétone n'a donné ni oxime, ni semicarbazone, ni phénylhydrazone, et n'a pas réagi avec les magnésiens, mais par le sodium et l'alcool absolu a donné un alcool secondaire ayant fourni phényluréthane et éthers-sels.



		α	β	γ	β'	α'	Oxime	Semicarbazone	Bisulfitique
I	(1) (2)	CH^3				iso-C^3H^7	—	+ lente (1) / — (2)	+ lente
II	(3)	CH^3		n-C^4H^9			?	—	+
III	(3)	CH^3		n-C^6H^9		CH^3	?	—	+
IV	(4)	CH^3	CH^3			CH^3	+	?	—
V	(5)	C^6H^5		CH^3			?	+	—
VI	(5)	C^6H^5					+	+	—
VII	(6)	C^7H^8					?	+	—

bazide ? Nous n'avons malheureusement trouvé dans la littérature que quelques cas qui forment le tableau suivant :



		α	β	γ	β'	α'	Oxime	Semicarbazone
I		CH^3				iso-C^3H^7	—	+ lente
VIII	(7)	CH^3				C^6H^{10}-CH^3	+	—
IX	(8)	C^7H^7	CH^3			iso-C^3H^7	—	—
X	(9) (10)	$(CH^3)^2$				$(CH^3)^2$	+ (10)	— (9)

liste à laquelle nous ajouterons l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone (XI) (11) qui est donnée comme se combinant lentement à l'hydroxylamine et qui paraît se comporter normalement vis-à-vis de la semicarbazide. Ainsi dans le cas I, on aurait lentement une semicarbazone et pas d'oxime, dans les cas VIII et X une oxime et pas de semicarbazone.

Les onze cas précédents trouvés dans la littérature, seraient donc plutôt en faveur d'une disparition irrégulière des propriétés des cétones (12) ; néanmoins, comme ces divers essais ont nécessaire-

(1) Kötz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **348**, p. 91.
(2) Kötz et Michels, *Lieb. Ann.*, 1906, t. **350**, p. 216.
(3) Darzens et Rost, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 607.
(4) Zelinsky et Reformatsky, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2943.
(5) Le Brazidec, *Bull. Soc. chim.*, 1915 (4), t. **17**, p. 104 ; v. Braun, Gruber et Kirschbaum, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 3664.
(6) Tiffeneau et Porcher, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. **31**, p. 326.
(7) Godchot et Taboury, *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 1168.
(8) Semmler, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 236.
(9) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199.
(10) Cornubert, travaux non publiés.
(11) Semmler et Mac Kenzie, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 1158; Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 1908 (4), t. **3**, p. 778; Godchot et Taboury, *Bull. Soc. chim.*, 1913 (4), t. **13**, p. 377 et 599 ; Wallach, *Lieb. Ann.*, 1917, t. **414**, p. 296.
(12) Bien que ce ne soit pas le résultat auquel arrivent Petrenko Kritschenko et ses élèves en série aliphatique; sept cétones se classent ainsi dans le même ordre vis-à-vis de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine et du bisulfite de potassium. (*Lieb. Ann.*, 1905, t. **341**; 50; *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1707; 1906, t. **39**, p. 1452).

meut été faits dans des conditions différentes, il faudrait les reprendre en se plaçant dans des conditions identiques permettant des comparaisons valables. Il ne nous paraît pas impossible cependant, d'après certains essais que nous venons de réaliser, mais que nous voulons conduire systématiquement, que les différentes cyclohexanones ne se classent pas dans le même ordre d'intensité d'action par rapport aux différents réactifs, c'est-à-dire pratiquement que les seuils d'inactivité pour les divers réactifs, trouveraient certaines cétones en deçà d'eux et d'autres au delà (et inversement).

De plus une cyclohexanone pouvant être envisagée schématiquement comme un centre irradiant, le groupe CO, qui influe sur les propriétés des atomes d'hydrogène en α, centre qui subit une sorte de choc en retour du fait des groupes alcoyle que la molécule peut comporter en α, β ou γ, on peut se demander, étant donnés les résultats des expériences d'alcoylation par la méthode à l'amidure, s'il y a parallélisme entre l'activité du carbonyle d'une cétone α substituée ou α.α'-disubstituée et l'activité des atomes d'hydrogène en α et α' (1).

Par l'étude de toutes ces questions :

Propriété ultime du carbonyle;

Ordre de disparition des propriétés des cétones;

Rapport entre l'activité du CO et celle des atomes d'hydrogène en α et α' (2) qui peuvent être étudiés d'une façon toute spéciale avec les α-alcoyl- et polyalcoylcyclohexanones que nous fournit la méthode à l'amidure de sodium, cétones dont nous augmenterons progressivement la charge non seulement en α, mais encore en β et γ de façon à avoir des cétones aussi « éteintes » que possible, par l'étude de toutes ces questions, nous voudrions arriver à une solution d'approche relativement à l'ordre de complexité des réflexes intramoléculaires (et peut-être intermoléculaires) dont nous rendons la résultante par les mots « fonction cétone ».

(1) Nous avons cherché à faire pareil rapprochement avec des données prises dans la littérature; malheureusement nous n'avons trouvé que de très rares renseignements que résume le tableau suivant :

	Oxime	Semi-carbazone	Bi-sulfitique	Benzylidénique
α-Méthylcyclohexanone..........	+	+	+	+
α-Benzylcyclohexanone (a).......	?	+	—	—
α-Cyclohexylcyclohexanone (b)..	+	+	?	+

(a) TIFFENEAU, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 326.

(b) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 381, p. 102; GUERBET, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 1155.

(2) Il est à craindre d'ailleurs que cette comparaison soit rendue très difficile du fait de différents phénomènes parasites : solubilités et réactions secondaires en particulier.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1926

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DELÉPINE, MEUNIER, MOUREU, THESMAR,

FROSSARD, GRILLET, C. POULENC,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Notre budget pour l'exercice 1926 s'élève à la somme de 444.644 fr. 35, dépassant d'une dizaine de mille francs celui de 1925. Comme les années précédentes, les milieux officiels nous ont apporté une aide importante, atteignant 153.000 francs; grâce à leurs subventions, nous avons pu, à fort peu de chose près, suffire à nos dépenses toujours croissantes, sans cependant y arriver complètement, nos comptes se soldant par un déficit de 19.998 fr. 43.

Voici d'ailleurs l'examen détaillé de nos recettes et de nos dépenses.

Recettes. — Elles forment un total de 424.645 fr. 92 qu'on peut subdiviser comme suit :

1° Droits d'entrée et cotisations : 121.378 fr. 80, en toute légère augmentation de 2.981 fr. 36;

2° Compte dit du *Bulletin* (Masson) : 103.988 fr. 67, au lieu de 86.726 fr. 90 en 1925, soit une augmentation de 17.262 fr. 87. Cette plus-value est due surtout aux abonnements, à eux seuls en accroissement de 18.554 francs; une légère diminution de 2.000 francs environ a porté sur les ventes d'années, de numéros divers et de tables, mais le chiffre de 20.272 fr. 67 correspondant à ces opérations est intéressant à noter;

3° Intérêts et revenus disponibles : 24.964 fr. 99, en faible avance sur l'année dernière (24.372 fr. 34);

4° Revenus des dons et legs à affectation spéciale : 8.517 fr. 65;

5° Subventions de la Confédération, de la Caisse des Recherches Scientifiques et du Ministère des Affaires étrangères : 153.000 francs, soit 4.000 francs de plus que l'année dernière;

6° Recettes extraordinaires Elles ne forment qu'un total de 12.295 fr. 81, se décomposant en 9.360 francs de rachats de cotisa-

tions, 2.275 fr. 81 de bénéfices sur remploi de titres sortis aux tirages, plus 660 francs de divers. Nous aurons à reparler plus loin d'une autre recette à affectation bien délimitée que nous devons à la générosité de l'Union des Matières colorantes.

Dépenses. — Les trois grands chapitres de nos dépenses sont les suivants :

1° Administration et frais divers se rapportant au fonctionnement de la Société, de ses séances, de ses conférences et de ses relations extérieures : 24.720 fr. 68, soit 3.450 fr. 83 de plus que l'an dernier; ce chapitre augmentera certainement encore un peu l'année prochaine;

2° Compte *Bulletin* : 377.016 fr. 02 contre 304.693 fr. 85 l'an dernier, soit 72.352 fr. 17 de plns. L'extension croissante de nos extraits, conjuguée avec les exigences des imprimeurs et des marchands de papier, a provoqué cette augmentation de près de 25 0/0 snr nos frais de l'année précédente : environ 31.000 francs proviennent de l'augmentation des frais d'impression, 27.000 de celle du prix du papier, 5.000 des nouveaux tarifs postaux et 5.000 autres des abonnements aux périodiques. On notera que la documentation a coûté un peu moins que l'an dernier, grâce à la conscience de nos rédacteurs qui ont bien voulu s'associer à nos désirs d'économie en étant brefs dans la mesure du possible. Il y a certainement, de ce fait même, des améliorations à apporter à leur rémunération, qui est basée sur le nombre des pages d'extraits imprimées dans le *Bulletin*, et non sur l'étendue des mémoires originaux qu'ils dépouillent;

3° Réserve pour les tables décennales : 25.000 francs. Nous n'avons pas prévu de nouvelles réserves pour la bibliothèque et son aménagement, les travaux exécutés en 1926 n'ayant pas absorbé les crédits prévus pour l'exercice passé.

Ainsi établies, compte tenu des réserves obligatoires en vue des prix Adrian, Leblanc et Schutzenberger et du Fonds Friedel (soit 8.517 fr. 65), nos dépenses de l'exercice excèdent nos recettes de 19.998 fr. 43.

Réserves. — Avec les 25.000 francs que nous affectons encore cette année aux tables décennales, la somme afférente à la publication des futures tables atteint 84.678 fr. 10; il faudra encore plusieurs annuités semblables pour assurer cette publication, puisque la table annuelle de 1924 a coûté 15.600 francs et celle qui figure dans nos dépenses de 1926, 22.416 francs. Ces tables deviennent de lourdes charges pour les Sociétés scientifiques.

Il n'y a rien de spécial pour les réserves relatives à nos prix, puisque l'affectation en est automatique; de même pour l'emploi des rachats de cotisations et de la partie à remployer de la Fondation Friedel; on se borne à attendre que ces sommes aient attein un chiffre suffisant pour justifier leur conversion en titres à joindr à ceux de notre portefeuille.

Enfin, il nous reste un devoir agréable à remplir en appelant l'attention sur une somme de 200.000 francs que nous devons à la

générosité de l'Union des Matières colorantes. L'Union nous a remis cette somme en vue des améliorations immédiates à apporter au *Bulletin* dans le sens que nous jugerons le plus utile pour le développement de la science chimique et la prospérité de notre Société. Nous prions l'Assemblée de s'unir aux remerciements chaleureux que le Conseil s'est empressé de leur adresser.

Budget prévisionnel. — Nous avons prévu une somme de 381.000 francs de recettes au lieu de 359.000, en faisant état, avec prudence, des recettes de l'année écoulée. Comme d'habitude, nous n'avons fait figurer que les dépenses relatives à l'administration de la Société et de son *Bulletin*, soit 70.666 fr. 65; il reste environ 310.000 francs pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables. Comme nous avons dépensé cette année plus de 377.000 francs, la situation est donc toujours très délicate. Nous nous bornerons à signaler que nous tirons à 2.500 exemplaires environ; chaque exemplaire coûte donc 444 000 : 2.500, soit près de 180 francs; ce n'est que grâce à la libéralité du Gouvernement et à nos revenus que nous pouvons faire profiter nos sociétaires d'avantages dont il est bon de leur montrer l'ampleur. Si la situation ne s'améliorait pas en 1927, il y aurait évidemment nécessité de relever le montant des cotisations et des droits d'entrée.

Nous vous prions de bien vouloir ratifier les comptes précédents et de remercier chaleureusement M. Detœuf, notre trésorier, pour le concours éclairé, dévoué et désintéressé qu'il apporte dans sa gestion.

Le rapporteur : M. DELÉPINE.

———

COMPTES DE L'EXERCICE 1926

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		121 378 80
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts	32 382 74	
Intérêts sur compte courant	1 099 90	
		33 482 64
Compte du Bulletin :		
Annonces	6 925 »	
Abonnements	76 791 »	
Ventes d'années et numéros divers et tables	20 272 67	
Subvention pour extraits supplémentaires	127 500 »	
Subvention Caisse des Recherches scientifiques	20 000 »	
Subvention Ministère des Affaires étrangères	6 000 »	
		257 488 67

Recettes extraordinaires.

Rachat de cotisations	9 360 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	2 275 81	
Divers	660 »	
		12 295 81
		424 645 92
Excédent de dépenses		19 998 43
		444 644 35

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	3 000 »	
Appointements de l'Agent	6 000 »	
— du Bibliothécaire	2 000 »	
Loyer	3 000 »	
Contributions et assurances	538 05	
Service de la salle	361 »	
Conférences	1 320 »	
Réunion annuelle	174 50	
Gratifications diverses	1 010 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	3 163 53	
Impressions diverses, circulaires, papeterie	641 40	
Cotisation Fédération nationale de Chimie	325 »	
Frais de propagande	350 »	
Médailles	1 281 95	
Achats d'années et numéros divers	640 »	
Droits de garde des titres	592 20	
Frais divers	323 05	fr. c.
		24 720 68
Réserves pour prix Adrian	2 000 »	
— — Schutzenberger	166 65	
— — Leblanc	250 »	
— — Fonds Friedel :		
à distribuer	5 490 90	
à remployer	610 10	
— provenant rachat des cotisations	9 360 »	
		17 877 65
A reporter		42 598 33

			fr. c.
Report			42 598 33

Compte du Bulletin

Impression du *Bulletin* (facture Dupont) ..		218 547 85	
(Dont 92 660 fr. 70 pour la documentation et 31 245 fr. 15 pour la table annuelle.)			
Facture papier		63 587 80	
(Dont 27 049 fr. 80 pour la documentation et 11 096 fr. 55 pour la table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	15 355 80		
— Masson	10 808 17		
		26 163 97	
Abonnements aux périodiques		13 720 45	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef........	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction..................	6 000 »		
Bulletin (documentation).	27 676 45		
Table annuelle	11 349 50		
		55 025 95	
Annuité pour table décennale		25 000 »	
			402 046 02
			444 644 35

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1925.	1926.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1926.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1926
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1917-1926	59 678 10	25 000 »	» »	84 678 10
Réserve pour la Bibliothèque	16 000 »	» »	3 442 20	12 557 80
Prix Schutzenberger	500 »	166 65	500 »	166 55
— Nicolas Leblanc	500 »	250 »	500 »	250 »
— Adrian	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Fondation Friedel :				
à distribuer	20 014 42	5 490 90	» »	25 505 32
à remployer	1 269 90	610 10	» »	1 880 »
Rachat des cotisations	5 062 85	9 360 »	» »	14 422 85
Prix Ancel	846 »	540 »	» »	1 386 »
Union des Matières colorantes	»	200 000 »	(1) 169 930 29	30 069 71
	105 371 27			172 416 43
A ajouter : Excédent des Recettes 1925				637 80
				173 054 23
A déduire : Excédent de Dépenses en 1926				19 998 43
				153 055 80

(1) 4 400 fr. Rente 4 0/0 1925.
2 000 $ Emprunt Morgan 1914.

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1927

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	120 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	30 000	»
Abonnements Masson	65 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	150 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	10 000	»
Total des recettes	381 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	5 000	»
Gratifications diverses	1 200	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	4 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	15 000	»
Droits de garde	600	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	400	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	70 666	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	310 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 25 MARS 1927.

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté, après une observation de M. SCHMIDT, qui attire l'attention sur une faute d'impression qui s'est glissée dans ce procès-verbal ; le titre de l'échantillon de glucinium présenté est de 99.2 0/0 et non de 92.2 0/0.

M. G. DARZENS signale aussi que son nom a été omis parmi ceux des membres qui ont pris part à la discussion ayant suivi la communication de M. Tiffeneau.

M. Georges DARZENS avait pris la parole pour exposer brièvement une nouvelle théorie permettant d'interpréter les transpositions moléculaires envisagées par Mlle Lévy et M. Tiffeneau comme étant sous la dépendance de la capacité affinitaire des différents radicaux.

Selon lui, les transpositions moléculaires trouvent une explication plus rationnelle par la théorie des polarités alternées induites. L'oxygène, toujours fortement électro-négatif, migre vers l'atome de carbone dont la polarité induite est positive, cette polarité étant sous la dépendance de celle des radicaux substitués.

M. Darzens se proposait de revenir ultérieurement sur ce sujet.

Sont nommés membres titulaires :

MM. BARBOT, Jean FRIESS, Lucien AMY, Pierre A. DUBOIS, l'INSTITUT D'HYDROLOGIE de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand.

Sont présentés pour être membres titulaires :

M. W. PERSCHNE, professeur à l'institut Polytechnique de Sverdlowsk, présenté par MM. de KOLOSSOVSKY et FOURNEAU.

M. Stephan SECAREANO, docteur en chimie, assistant au Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj, 7 Str. Miko, à Cluj, présenté par MM. E. FOURNEAU et JONESCO.

M. André MARSOL, 32, rue Gravelotte à Toulouse, présenté par MM. J. F. DURAND et CAMPARDOU.

M. J. L. COSTA, docteur ès sciences, Menville Jenckao Cie, Woosoncket R. I. (U. S. A.), présenté par M. G. URBAIN et Mme RAMART.

M. Marcel BOUIS, 48, boulevard Pereire, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et LESPIEAU.

M. James Llewellyn CRENSHAW, professeur de chimie au Collège de Bryn Maur, à Bryn Maur, Pa (U. S. A.), présenté par MM. URBAIN et MARQUIS.

M. Horace Raoul SIMONIN, ingénieur principal des mines de Carmaux, avenue de Solages à Carmaux, présenté par MM. HACKSPILL et URBAIN.

M. le Dr BOIVIN, Institut de Chimie biologique de la Faculté de médecine, 5, rue du Climat à Strasbourg, présenté par MM. NICLOUX et DERRIEN.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité de Chimie inorganique, de Fr. Swarts (éditeurs : Lamertin à Bruxelles, J. Hermann à Paris).

Sur la théorie des Explosifs.

M. H. MURAOUR précise la théorie qu'il a formulée dans le *Bulletin* de décembre 1926. Il envisage particulièrement le cas des molécules explosives, c'est-à-dire celui des composés définis : dérivés nitrés, éthers nitriques, etc.

A son avis, il faut abandonner l'idée que la molécule explosive est une molécule nécessairement instable, se trouvant dans un état particulier de faux équilibre Aussi bien parmi les molécules explosives que parmi les molécules non explosives on rencontre des molécules instables mais l'explosivité n'est nullement liée à l'instabilité.

Pour décomposer une molécule non explosive comme le tribromophénol, il faut lui fournir une certaine quantité d'énergie, de même il faut apporter de l'énergie à la molécule d'acide picrique pour la décomposer.

La différence entre ces deux composés réside en ce que, contrairement à ce qui se passe avec le tribromophénol, la destruction de la molécule d'acide picrique donne naissance à des atomes ou groupes d'atomes susceptibles de réagir entre eux avec formation d'un grand volume de gaz portés à haute température. Ce qui constitue donc à proprement parler l'explosif, ce n'est pas la molécule d'acide picrique mais le mélange que l'on obtient en détruisant cette molécule.

La décomposition progressive d'un explosif par élévation lente de la température a son origine dans la répartition statistique de l'énergie calorifique suivant une loi analogue à celle de Maxwell.

Dans la décomposition sous pression à la bombe, l'énergie nécessaire pour décomposer la molécule est apportée par le choc des molécules gazeuses dégagées.

Dans la détonation, l'énergie nécessaire pour décomposer la molécule est apportée par le passage de l'onde mécanique (onde de choc).

En ce qui concerne la sensibilité au choc des explosifs, l'hypothèse de Berthelot semble valable. Pour la grande majorité des cas,

le choc doit agir en portant l'explosif à sa température de décomposition.

A la suite de cette communication une discussion s'engage à laquelle prennent part MM. Dubrisay, Moureu, Bertrand, Laffitte, Langevin, Auger, Marschalk, Darzens.

M. G. Darzens, à la suite de la communication de M. Muraour sur la théorie des explosifs, fait remarquer que la stabilité réelle des explosifs admise par M. Muraour pourrait résulter non seulement d'une stabilité thermo-dynamique, comme l'admet M. Muraour, mais également de la nouvelle théorie des quanta d'énergie, un explosif ne pouvant prendre sa forme active que s'il lui est donné le quanta d'énergie nécessaire.

A la suite des observations faites par M. Moureu signalant que la vitesse d'oxydation du bioxyde d'azote par l'oxygène s'accélère par abaissement de température, M. Darzens expose que cette anomalie remarquable peut s'expliquer par l'existence de deux formes électroniques de l'azote, l'une stable à basse température, l'autre à haute température. Le bioxyde d'azote dérivant de la forme stable aux hautes températures devient de plus en plus instable aux basses températures.

M. Darzens se propose de revenir ultérieurement, plus en détail, sur cette théorie.

M. Darzens fait remarquer, en outre, que la vitesse de cristallisation d'un corps est un autre exemple d'une réaction s'accélérant par abaissement de température.

On sait, en effet, que la vitesse de cristallisation croît d'abord avec la surfusion pour atteindre un maximum, et décroît ensuite rapidement.

Une nouvelle synthèse de l'isoviolanthrone (isodibenzanthrone).

M. Marschalk expose ses travaux sur ce sujet. Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur les capacités affinitaires envisagées du point de vue des polarités induites alternées.

M. Prévost expose ce qui suit :

Si la théorie des polarités induites alternées a rendu jusqu'ici peu de services, c'est que son interprétation trop brutale conduit souvent à des résultats faux.

Convenablement remaniée, elle est au contraire d'une extrême fécondité, permettant d'expliquer, de prévoir, et peu de cas, si complexes soient-ils, résistent à une analyse minutieuse faite au point de vue électronique.

C'est de ce point de vue en effet qu'il s'agit de concevoir la théorie et dans tous les cas embarrassants il est nécessaire d'y revenir.

M. Kirmann en a déduit un modèle satisfaisant de la molécule

polarisée dont j'expose un exemple, celui d'un bromure primaire linéaire :

```
        H      H      H      H      H      H      H
        ..            ..     ..     ..     ..     ..
  −     +     ..−      +     −      +
 Br :   C   : C :    C  :   C  :   C  :   C  :   C : . . . . . .
     .          ..
        ..            ..     ..     ..     ..     ..
        H      H      H      H      H      H      H
```

Les électrons figurés par des points sont rapprochés des carbones négatifs éloignés des carbones positifs, mais restent des électrons de covalence; on voit d'après ce schéma que l'ionisation est alternée, mais s'amortit rapidement à mesure qu'on s'éloigne de la substitution inductrice. Elle a lieu même en dehors de l'activation de la molécule, mais nous admettons qu'une ionisation parfaite est d'autant plus aisée que la déformation de l'octet qui la favorise est plus sensible; à ce moment la covalence se change en électrovalence tandis que la molécule se coupe entre les atomes intéressés.

Nous admettons, M. Kirmann et moi, que les influences d'une substitution sur une autre se font toujours par ces déformations d'octets susceptibles de propagation avec amortissement, mais il y a lieu souvent de ne pas négliger une action directe qui peut dans certains cas être prépondérante, et renforce les influences en γ, ε, etc. tandis qu'elle diminue celles en β, δ, ζ, etc.

Nous gardons la configuration de Lowry pour l'ionisation des doubles liaisons lors des additions d'éléments moléculaires ou de molécules ionisées, mais la trouvons défaillante pour la propagation de l'influence.

Le cas du noyau benzénique est plus complexe; outre les schémas de Lowry, représentant bien d'une part le noyau au moment de la fixation de H^6 ou de Cl^6, et la forme quinonique d'autre part, il faut voir une ionisation d'influence alternée où les électrons formant les unicovalences ou les bicovalences de Langmuir se déplacent quelque peu de leur position d'équilibre comme dans le schéma ci-dessus, et aussi une ionisation complexe, qui est également celle des bromoéthyléniques dans laquelle il faut concevoir l'ionisation entre la substitution et le reste de la molécule :

$$(C^6H^5)^+ Br^- \quad \text{ou} \quad (C^6H^5)^- (MgBr)^+$$

La première de ces ionisations complexes étant très difficile à réaliser, l'autre très aisée.

Les résultats ont été très bien interprétés dans la théorie électronique et permettent dans le cas du noyau benzénique d'expliquer des faits que le schéma de Lowry contredit.

J'ai donné de nombreux exemples de la fécondité de ces conceptions afin de les étayer, mais ce qui est le plus intéressant de retenir pour la suite c'est la négativité de C^6H^5 et celle plus grande de $CH^3OC^6H^4$.

Nous ferons l'hypothèse naturelle suivante; plus une substitution d'une molécule est ionisée (plus les électrons de covalence tendent à s'en rapprocher ou à s'en éloigner), plus elle induit fortement l'atome de carbone auquel elle est liée, mais en signe contraire; ainsi un C^6H^5 négatif renforce la positivité d'un CH^2 qui lui est lié plus que le fait CH^3 ou H moins négatifs que C^6H^5.

En admettant que les réactions se font à l'endroit le plus ionisé de la molécule nous interprétons déjà une bonne partie des résultats de M. Tiffeneau; j'ai préféré opérer tout à fait en sens inverse.

Des résultats de M. Tiffeneau relatifs aux radicaux sur lesquels j'avais *a priori* quelques indications de polarité, j'ai déduit les lois ci-dessous :

1° Dans la fixation de IOH, OH se fixe sur le carbone le plus positif;

2° Des deux OH d'un glycol, celui qui part est fixé au carbone le plus positif;

3° La coupure des oxydes d'éthylène se fait entre O et le carbone le plus positif;

4° De deux radicaux celui qui émigre est le plus ionisé.

J'ai ensuite appliqué ces lois aux autres cas et j'en ai déduit des inégalités en grand nombre entre les négativités des nouveaux radicaux; toutes ces inégalités sont compatibles.

Réservant provisoirement la fixation de IOH pour laquelle nous manquons de données, il semble que :

1° Les fixations se font dans le sens qui laisse la molécule le plus ionisée;

2° Les départs et transpositions dans le sens qui la laisse le moins ionisée.

Les transpositions et coupures (réactions monomoléculaires), seraient donc exothermiques, et s'il y a ambiguïté c'est celles qui dégagent le plus d'énergie qui se font.

La négativité d'un radical peut se mesurer : 1° par le potentiel des électrons de son octet, 2° par la déformation qu'il impose à l'octet du carbone voisin, 3° par sa capacité affinitaire. Les termes : « pouvoir ionisant », « négativité », « pouvoir inducteur », ou tous synonymes des 4 quantités dont j'ai essayé de montrer les rapports étroits peuvent être appelés à remplacer l'expression « capacité affinitaire » à laquelle on a adressé de nombreux reproches.

A la suite de la communication de M. Prévost, M. Darzens rappelle qu'il a lui même brièvement indiqué, dans la précédente séance, que l'influence des capacités affinitaires sur les transpositions moléculaires pouvaient s'expliquer par la théorie des polarités alternées induites. Il fait remarquer, en outre, que la théorie de la polarité induite du noyau benzénique qui interprète remarquablement un certain nombre de faits, est incontestablement due à Fry qui a publié sur cette théorie un ouvrage remarquable.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 FÉVRIER 1927.

Présidence de M. A. MOREL, *président.*

M. LOCQUIN, au nom de M. ELGHOZY et au sien, expose qu'il est très avantageux d'éthérifier divers acides organiques entre autres l'acide adipique, en les chauffant avec un mélange d'alcool ordinaire et de toluène (ou de benzène) additionné d'une trace d'acide chlorhydrique du commerce.

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin* sur cette combinaison du procédé d'éthérification catalytique avec le procédé d'élimination de l'eau sous forme de mélange azéotropique.

MM. SEYEWETZ et SALQUE ont réalisé un dosage rapide de l'azote nitrique par sa réduction en ammoniaque.

La réduction rapide de l'azote nitrique en vue de son dosage à l'état d'ammoniaque a été obtenue antérieurement au moyen de l'alliage de Devarda. Cet alliage est non seulement difficile à préparer mais suivant son origine dégage par les alcalis des quantités variables d'ammoniaque qu'il faut déterminer par un essai témoin pour chaque alliage.

Les auteurs ont substitué à l'alliage de Devarda la poudre d'aluminium impalpable, d'aspect gris terne, utilisée pour la préparation des poudres éclairantes et qu'il ne faut pas confondre avec la poudre d'aluminium brillante employée dans la préparation des vernis, poudre dont l'état de division est insuffisant pour permettre la réduction de l'azote nitrique.

L'aluminium impalpable au contraire, employé en milieu alcalin, transforme très rapidement l'azote nitrique en ammoniaque. La réaction est si vive qu'il est nécessaire de la modérer en n'ajoutant la poudre que par petites portions. La réduction de l'azote et la distillation de l'ammoniaque formée ont lieu dans le même appareil. Le procédé s'applique également au dosage de l'azote dans le coton poudre après saponification alcaline en présence d'eau oxygénée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 56. — 2e Note sur la théorie de la réaction explosive; par M. H. MURAOUR.

(25.2.1927.)

Dans le *Bulletin* de la Société chimique de décembre 1926, nous avons publié, page 1711, une note sur la théorie de la réaction explosive. Quelques objections ayant été soulevées au sujet de cette note, nous ne croyons pas inutile de préciser notre pensée.

La théorie des réactions explosives a surtout été abordée jusqu'ici en partant de considérations thermodynamiques, la thèse formulée est une tentative d'explication cinétique. Dans un but de simplification nous n'envisagerons que le cas des molécules explosives, c'est-à-dire celui des composés définis, dérivés nitrés, éthers nitriques, etc., à l'exclusion des mélanges types poudre noire, explosifs chloratés, etc. La même théorie semble d'ailleurs pouvoir s'appliquer, avec de légères modifications, aux deux classes d'explosifs.

Nous admettrons que pour décomposer une molécule explosive, supposée primitivement à 0°, il faut lui fournir d'abord une certaine quantité d'énergie, quantité bien définie et que nous pouvons exprimer en calories. Puisqu'il s'agit de corps solides ou liquides, cette énergie existera principalement sous forme d'énergie de vibration des atomes à l'intérieur de la molécule et c'est probablement lorsque l'amplitude de la vibration deviendra trop grande que la molécule s'écroulera.

Il est important de remarquer qu'il n'y a pas ici une différence essentielle entre une molécule explosive et une molécule non explosive. Pour décomposer une molécule *non* explosive, il faut aussi lui fournir une certaine quantité d'énergie et cette énergie est souvent bien moins considérable que pour une molécule explosive. Si nous jugeons de la stabilité d'un corps par la température à laquelle il faut le porter pour le décomposer, bien des molécules explosives sont à classer parmi les corps très stables.

A des températures supérieures à 200°, où beaucoup de corps organiques sont depuis longtemps décomposés, le trinitrométaxylène qui est cependant un explosif puissant, se vaporise et les vapeurs se condensant sur une paroi froide forment de belles aiguilles blanches, sans trace de décomposition, Même par projection sur une plaque métallique chauffée à 350° on n'obtient qu'une vaporisation rapide et l'explosif fondu paraît bouillir à la pression ordinaire sans se décomposer

Il faut donc, à notre avis, abandonner l'idée que la molécule d'un explosif est une molécule nécessairement instable se trouvant dans un état particulier de faux équilibre.

Aussi bien parmi les molécules explosives que parmi les molécules non explosives on rencontre des molécules instables mais l'explosivité n'est nullement liée à l'instabilité.

L'explosif étant primitivement à 0°, nous désignerons par température théorique de décomposition le quotient de l'énergie exprimée en calories, qu'il faut apporter à une molécule pour la mettre hors d'équilibre, par la chaleur spécifique moléculaire moyenne de l'explosif entre 0 et *t*.

Cette température théorique de décomposition n'est qu'une abstraction puisque la notion de température est liée à une répartition statistique de l'énergie et qu'à aucune température toutes les molécules ne peuvent posséder, en même temps, l'énergie nécessaire pour les mettre hors d'équilibre, mais l'intérêt que présente cette notion abstraite c'est qu'en multipliant la température théorique de décomposition par la chaleur spécifique moyenne de l'explosif, nous obtenons l'énergie, exprimée en calories, qu'il est nécessaire d'apporter à la molécule, supposée à 0°, pour la mettre hors d'équilibre.

Or comme nous le verrons plus loin, cette température théorique de décomposition peut se déterminer expérimentalement par voies indirectes.

En d'autres termes et pour prendre un exemple concret, une molécule explosive, du type dérivé nitré ou éther nitrique étant considérée comme constituée par un radical hydrocarboné sur lequel sont fixés des groupes NO^2 ou $NO^2 - O$, *nous admettrons que par la constitution même de la molécule, ces groupes ne peuvent réagir avec le radical hydrocarboné. La molécule est donc stable* (A), ce n'est qu'après la destruction de l'édifice moléculaire, destruction qui demande un apport d'énergie que la réaction explosive peut prendre naissance entre les groupes NO^2 et NO^2-O et le résidu hydrocarboné.

La même explication nous paraît valable en ce qui concerne la décomposition des explosifs endothermiques, du type azoture de plomb, par exemple. Ici aussi il faut apporter à la molécule une certaine quantité d'énergie pour la détruire, mais les calories qui portent les produits de destruction à haute température sont fournies, dans ce cas, non pas par la réaction entre deux de ces produits de décomposition, mais par la destruction même de l'édifice moléculaire.

Examinons ce qui se passe lorsqu'un explosif est chauffé lentement au bain d'huile par exemple. Nous observons, bien avant l'ex-

(A) Un coton poudre ou de la nitroglycérine mal lavés peuvent se décomposer spontanément, mais ici il s'agit d'une saponification de l'éther nitrique sous l'influence catalytique de traces d'acide, avec comme conséquence une élévation de la température par suite de l'oxydation de la molécule sous l'influence de l'acide nitrique mis en liberté. On ne peut donc parler ici d'une instabilité particulière de l'éther nitrique, celui-ci étant remarquablement stable si les lavages ont été exécutés avec soin. A noter que les dérivés nitrés aromatiques n'étant pas saponifiables leur stabilité n'est pas modifiée en présence de traces d'acide.

plosion proprement dite, un dégagement gazeux notable qui augmentera rapidement avec l'élévation de la température jusqu'au moment où la réaction, s'accélérant brusquement, se terminera par l'explosion.

L'explication du phénomène est évidemment la suivante : Dans un corps chauffé l'énergie n'est pas répartie d'une façon uniforme entre les molécules, mais suivant une loi analogue à la loi de répartition de Maxwell. Il existe donc des molécules « chaudes » et des molécules « froides », c'est-à-dire qui ont reçu une quantité d'énergie supérieure ou inférieure à celle qui correspondrait à une répartition moyenne entre toutes les molécules.

Celles de ces molécules qui out reçu la quantité d'énergie suffisante pour les mettre hors d'équilibre. se décomposent. Comme à une température donnée, la répartition statistique tend à rester constante, le nombre des molécules ayant reçu l'énergie critique tend à rester également constant.

La vitesse de décomposition de l'explosif à une température donnée, est donc réglée par la vitesse avec laquelle se forment les molécules ayant reçu l'énergie critique. Si nous élevons la température, le nombre des molécules ayant reçu l'énergie critique augmente, la réaction s'accélère, mais à un certain moment l'énergie apportée par la décomposition des molécules n'étant plus compensée par les pertes par conductibilité ou rayonnement, la température de l'explosif s'élève spontanément, les molécules en se décomposant fournissent aux molécules voisines l'énergie nécessaire pour les amener à l'état critique, la réaction se propage ainsi de plus en plus rapidement et se transforme en explosion (1).

Pour qu'une réaction devienne explosive il est donc nécessaire : 1° que la molécule en se décomposant donne naissance à des gaz portés à haute température ; 2° que l'énergie libérée par la décomposition des molécules soit suffisante pour porter à la température critique les molécules voisines et ceci malgré les pertes par conductibilité et rayonnement. Si l'énergie libérée est insuffisante, il ne peut y avoir réaction explosive (2).

(1) Cet apport interne d'énergie calorifique est d'autant plus grand que le chauffage est effectué plus lentement, il entraine cette conséquence que la température de l'enceinte, nécessaire pour amener l'explosion est d'autant plus basse que le chauffage est effectué moins rapidement. Le décalage entre la température de l'enceinte et la température de l'explosif a été particulièrement bien mis en évidence dans un travail exécuté sur la nitroglycérine en 1912 sous la direction de C. E. Munroé par W. O. Snelling et G. Storm; Washington, Bureau of mines, Technical paper 12.

(2) C'est probablement pour cette raison que le benzène, l'aniline, la diphénylamine, etc., corps endothermiques, ne détonent pas, l'énergie libérée étant faible et le noyau benzénique très stable, devant recevoir une quantité d'énergie notable pour être mis hors d'équilibre. — C'est probablement aussi pour la même raison que l'acétylène qui détone sous l'action d'une capsule de fulminate ou d'une élévation de température lorsqu'il est comprimé à 2 atm. ne détone pas sous 1 atm. de pression (Berthelot et Vieille). En comprimant le gaz, on augmente bien dans les mêmes proportions le nombre des molécules décompo-

Remarquons que si au lieu de chauffer lentement un corps explosif nous chauffons un corps non explosif, il y aura également à toute température, un certain nombre de molécules qui auront reçu l'énergie nécessaire pour les mettre hors d'équilibre.

A une température donnée, ce nombre de molécules décomposées dans l'unité de temps, pourra même être plus grand pour le corps non explosif que pour le corps explosif, mais la destruction de la molécule non explosive se faisant sans dégagement de chaleur, sans formation de résidus susceptibles de réagir entre eux avec libération d'énergie, la réaction ne pourra s'accélérer et l'apport nécessaire à la décomposition de toutes les molécules devra être fourni, en entier, par l'extérieur (3).

Cas de la combustion en vase clos.

Le cas où l'explosif au lieu d'être chauffé lentement à l'air libre, est enflammé dans un espace clos, a été examiné dans notre précédente note. Ici ce sont les molécules gazeuses déjà dégagées qui apportent aux molécules non décomposées l'énergie nécessaire pour les mettre hors d'équilibre. L'énergie apportée est donc proportionnelle à la pression. Il est important de noter que dans la

sées et le nombre des molécules en contact avec les molécules décomposées, mais les pertes d'énergie, notamment par rayonnement, doivent rester à peu près constantes. Il en résulte que l'énergie transmise aux molécules voisines est plus élevée sous 2 atm. qu'à la pression atmosphérique.

(3) On indique parfois comme étant une caractéristique des corps explosifs une accélération particulièrement grande de la vitesse de réaction sous l'influence d'une élévation de température. Ceci tendrait à faire admettre que les explosifs obéissent, au point de vue de l'accélération de la réaction par élévation de température, à des lois spéciales. Ce point de vue n'est certainement pas exact.

Considérons deux molécules A et B donnant naissance par décomposition au même volume gazeux, la molécule A se décomposant avec dégagement de chaleur, la molécule B avec un dégagement nul ou avec absorption. De ces deux molécules, seule la molécule A sera explosive. Chauffons ces deux corps en élevant lentement la température. La réaction ne pourra devenir explosive pour B, elle le deviendra pour A à partir du moment, variable avec les conditions de l'expérience, où l'énergie apportée par la destruction des molécules ne sera plus compensée par les pertes par conductibilité ou rayonnement.

Mais cette accélération de la réaction sera due à ce que à l'apport extérieur des calories viendra s'ajouter un apport interne. Si le chauffage du composé non explosif B pouvait être suffisamment accéléré pour que les molécules de B reçoivent, par unité de temps, le même nombre de calories que les molécules de A, la vitesse de réaction pourrait être la même pour les deux composés.

En résumé, dans la décomposition d'un corps explosif, ce qui augmente d'une façon exceptionnelle ce n'est pas la vitesse de réaction mais l'apport d'énergie calorifique nécessaire pour decomposer les molécules, à l'apport externe venant s'ajouter un apport interne qui devient rapidement considérable et entraine la décomposition de toute la masse.

couche gazeuse immédiatement en contact avec la poudre non encore décomposée, la réaction entre les produits de décomposition de la molécule n'est probablement pas encore complète. La température de cette couche est donc probablement inférieure à la température que possèdent les gaz à une certaine distance de la surface de la poudre. Nous avons déjà attiré l'attention sur ce point (4).

L'échauffement de la surface de la poudre par le choc des molécules gazeuses étant extrêmement rapide, on peut admettre que le nombre des molécules décomposées avant que la couche échauffée ne se décompose brusquement toute entière, doit être faible, sauf peut-être pour les combustions lentes à très basse pression. Il faut aussi noter qu'à très basse pression l'apport d'énergie par rayonnement, à peu près indépendant de la pression, n'est sans doute plus négligeable devant l'apport par convection. Il est de fait qu'aux très faibles densités de chargement la poudre brûle plus vite que ne le comporterait la proportionalité à la pression (5).

Dans le cas des poudres colloïdales, l'essai à la bombe nous permet de déterminer par une méthode indirecte la température théorique de décomposition que nous avons définie plus haut. Supposons que dans deux expériences nous brûlions, à la même densité de chargement, la même poudre, la température de cette poudre étant dans la première expérience de 0° et dans la deuxième de 125°. Admettons que daus le second cas la vitesse de combustion soit, pour une même pression, double de celle trouvée dans la première expérience. Cela signifie qu'en échauffant la poudre de 0° à 125°, nous lui avons fourni la moitié de l'énergie nécessaire pour décomposer toute la masse de poudre. La température théorique de décomposition sera donc de 250°, en supposant la chaleur spécifique de la poudre constante entre 0° et 250°. (Nous négligeons la légère augmentation de la température des gaz de l'explosion due à l'apport de calories.)

La théorie formulée explique d'une façon simple, non seulement

(4) L'hypothèse que la vitesse de combustion est réglée par la température et la pression de la couche immédiatement en contact avec la surface de la poudre, entraîne cette conséquence que la vitesse de combustion ne doit pas être influencée, à pressions égales, par des variations dans la température de la masse gazeuse qui entoure les brins de poudre. Nous avons vérifié cette conséquence de la théorie en faisant brûler dans une bombe des charges constituées en deux parties, une poudre A très vive et une poudre A' lente. On peut choisir comme poudre A soit une poudre à très haute, soit une poudre à très basse température d'explosion, la différence entre les deux températures pouvant dépasser 1500°. Nous avons montré que, dans ces conditions, on ne constatait aucune perturbation dans la partie de la courbe pression-temps qui correspond à la combustion de la poudre A'. La masse gazeuse qui entoure les brins de poudre n'agit donc que par sa pression et non par sa température.

(5) Pour les très hautes pressions, voisines de 4.000 kgs, la vitesse de combustion semble un peu inférieure à celle calculée. Ce point aurait besoin d'être confirmé par de nouvelles expériences.

l'énorme influence de la température sur la vivacité de combustion, mais aussi l'influence également considérable de l'humidité.

L'eau, par suite de sa chaleur spécifique et de sa chaleur de vaporisation élevées, augmente en effet beaucoup le nombre de calories qu'il faut apporter à la poudre pour la décomposer. Il est facile de calculer que pour une poudre à 25 0/0 de nitroglycérine du type sans dissolvant, prise à la température ordinaire, une addition de 0,5 0/0 d'eau doit être équivalente à un abaissement de température de 10°. La vivacité de combustion de la poudre est dans les deux cas réduite d'environ 4 0/0. (Plus exactement la valeur du coefficient K^1, antérieurement défini et qui est équivalent à l'aire totale de la courbe, est augmentée de 4,2 0/0.)

La variation ainsi calculée est en très bon accord avec les résultats de tirs effectués au canon avec des poudres chauffées et avec des poudres à taux d'humidité variable (6).

Cas de la détonation.

Un explosif peut être amené à détoner soit par l'explosion d'une capsule de fulminate, soit par le choc d'un projectile, balle de fusil par exemple, lancée à très grande vitesse (7). Ici l'apport d'énergie nécessaire pour décomposer la molécule explosive ne se fait plus par le choc des molécules gazeuses dégagées, mais par le passage d'une onde mécanique, onde de choc, entretenue elle-même par la réaction explosive. Comme nous l'avons déjà indiqué, ce qui distingue, à notre avis, la combustion en vase clos de la détonation, ce n'est pas une différence dans *la vitesse de réaction*, mais une différence dans la vitesse avec laquelle les molécules sont portées à la température de décomposition (8).

(6) L'idée que l'échauffement et l'humidité doivent agir en modifiant le n/b de calories à apporter à la poudre pour la décomposer a été autrefois formulée par l'Ingénieur général Bourgoin, mais, cet auteur adoptait comme température de décomposition celle observée par chauffage lent de la poudre au bain d'huile, température voisine de 180° et très inférieure à celle calculée comme nous venons de l'indiquer. Il ne pouvait donc y avoir accord entre le calcul et l'expérience.

(7) Un explosif enflammé sous très haute densité de chargement dans un récipient très résistant peut également détoner. Ici la détonation doit prendre naissance au moment où la vitesse de combustion atteint des valeurs telles que l'augmentation rapide de la pression peut être assimilée à un choc.

(8) Sauf pour les premières molécules décomposées sous l'action de l'amorce, l'énergie nécessaire pour porter les molécules de l'explosif à la température de décomposition est empruntée aux molécules déjà décomposées. Un travail initial relativement faible permet donc de libérer une quantité considérable d'énergie. Il en est d'ailleurs de même dans la combustion en vase clos.

Se basant sur ce que NO est décomposé par le passage de l'onde explosive (Berthelot) le prof. Poppenberg a formulé l'hypothèse suivante : Dans la combustion en vase clos il y aurait réaction entre les groupes NO libérés par la destruction de la molécule et le résidu hydrocarboné, dans la détonation NO serait décomposé au passage de

Le temps nécessaire à l'écroulement de la molécule, à partir du moment où elle a reçu l'énergie critique, doit être le même dans la combustion et dans la détonation. Si l'explosif contient une proportion suffisante d'oxygène pour ne pas donner naissance, même sous haute pression, à un dépôt de carbone, c'est-à-dire si les produits de décomposition sont uniquement constitués par CO^2, H^2O, CO, H^2 et N^2, l'équilibre ne sera pas influencé par la pression et les produits de décomposition seront les mêmes daus la combustion en vase clos et dans la détonation, par contre, et nous rectifions ici une indication antérieure (9) la pression étant considérablement plus élevée dans la détonation, la vitesse de recombinaison des atomes après l'écroulement de la molécule sera naturellement plus grande dans la détonation que dans la combustion en vase clos (10).

Nous ne voudrions pas passer sous silence une objection que l'on peut formuler contre la théorie que nous venons d'exposer. La sensibilité au choc des explosifs semble, à première vue, un argument en faveur de l'hypothèse de l'instabilité particulière des molécules explosives. Mais pour le plus grand nombre des explosifs, et conformément aux idées de Berthelot, l'effet de choc doit consister simplement en un échauffement des molécules jusqu'à la température de décomposition (11). Le choc d'un mouton de 5 kg. tombant

l'onde et il y aurait réaction entre l'oxygène atomique et le reste de la molécule, réaction s'effectuant avec une vitesse particulièrement grande. Cette hypothèse nous paraît conciliable avec la théorie que nous avons formulée. Il paraît certain, en effet, qu'il existe pour les molécules explosives, comme d'ailleurs pour d'autres molécules, différents niveaux d'énergie correspondant à des modes de décomposition différents. Le passage de l'onde explosive, apport brusque d'une grande quantité d'énergie, peut donc entraîner une décomposition plus complète de la molécule.

(9) *Bulletin Société Chimique*, décembre 1926, page 1716.

(10) Il n'est pas inutile d'attirer l'attention sur la différence importante qui existe entre un explosif à formation endothermique du type azoture de plomb et un explosif du type acide picrique ou trinitrotoluène, ou éther nitrique. Pour les explosifs du premier type, dès que les molécules ont été décomposées par le passage de l'onde explosive, l'énergie maximum est entièrement libérée puisque cette énergie ne résulte pas d'une recombinaison des produits de destruction, mais est fournie directement par l'écroulement de la molécule. Dans le cas d'un explosif nitré ou d'un éther nitrique au contraire, l'énergie est fournie par la recombinaison des atomes et groupes d'atomes libérés par la destruction de la molécule. Or il est probable que cette recombinaison n'est pas entièrement terminée pendant le court passage de l'onde explosive (cette idée a été autrefois émise par Dautriche). La pression que pourra développer l'explosif détonant à l'air libre dans son propre volume pourra donc être beaucoup plus élevée dans le premier cas, l'explosif sera plus brisant bien que possédant peut-être une force nettement inférieure à celle de l'explosif trinitré.

C'est là probablement une des causes des effets de brisance remarquables observés avec les explosifs du premier type.

(11) Avec cette différence cependant que dans le cas du choc, comme d'ailleurs dans le cas du passage de l'onde explosive, on se rapproche du cas idéal où il n'y aurait plus répartition statistique de l'énergie mais

d'une hauteur de 30 cm. et faisant détoner de l'acide picrique, représente un travail de 1kg,5 soit environ 3cal-gr,52.

Cette quantité de chaleur pourrait porter à environ 350°, 0gr,1 d'un corps ayant la chaleur spécifique 1. Or, même en tenant compte de la chaleur de fusion, l'acide picrique a une chaleur spécifique bien inférieure à celle de l'eau.

L'effet du choc est d'ailleurs localisé en général à une petite fraction de l'explosif, la décomposition amorcée en un point se propage ensuite dans toute la masse (12).

A notre avis, la sensibilité au choc de bien des molécules organiques non explosives, doit être du même ordre. Le nombre de molécules de sucre qui se décomposent sous le choc d'un mouton de 5 kg. tombant de 30 cm. est peut-être même plus élevé que le nombre de molécules d'acide picrique décomposées dans les mêmes conditions. La seule différence c'est que, dans le cas du sucre, la décomposition ne peut se propager, puisqu'elle n'est pas accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Cependant certains explosifs, en petit nombre, présentent une sensibilité exceptionnelle. Ce sont toujours, il faut le remarquer, des corps formés à partir des éléments avec absorption de chaleur (13), il n'est pas inutile de faire observer que ces corps détonent souvent à basse température, le chlorure d'azote vers 100°, l'iodure d'azote vers 55°. Cependant certains corps comme l'azoture de plomb qui ne se décomposent qu'à haute température (345°), sont particulièrement sensibles au choc, surtout sous forme de gros cristaux.

Un poids de 0,05 d'azoture de plomb en poudre fine, mais comprimé à 2460 kg. par cmq., détone sous le choc d'un mouton de 600 gr. tombant d'une hauteur de 21 cm., ce qui représente un travail de 0kgm,126. Ici l'explication de Berthelot est encore valable, car ce travail correspond à 0calorigr,295, quantité de chaleur non négligeable et susceptible de porter à 300° environ 1 mgr. d'un corps ayant la chaleur spécifique de l'eau. Mais dès qu'il est en gros cristaux, l'azoture de plomb devient extrêmement sensible et la simple rupture d'un cristal suffit pour amener l'explosion (14). Il

où les molécules recevraient toutes en même temps l'énergie nécessaire pour les mettre hors d'équilibre.

Dans les trois modes de décomposition que nous pouvons envisager pour les explosifs : chauffage lent, combustion, détonation, la répartition statistique de l'énergie joue donc un rôle de moins en moins important.

(12) Le fait que la sensibilité au choc des explosifs augmente avec l'élévation de la température est en faveur de la théorie formulée. — A noter aussi que des explosifs comme le trinitrométaxylène ou le trinitrochlorbenzol dont les températures d'explosion sont voisines de 400° sont extrêmement peu sensibles au choc.

(13) Si on excepte pourtant la nitroglycérine qui présente une sensibilité particulière au choc, la consistance légèrement visqueuse du produit doit ici jouer un rôle car la nitroglycérine solide est 3 fois moins sensible que la nitroglycérine liquide.

(14) Ce phénomène a été observé avec d'autres explosifs d'amorçage, le perchlorate de paranitrodiazobenzène par exemple.

est probable que dans ce cas, des phénomènes de tension interne interviennent. Beaucoup de corps non explosifs donnent lieu, en effet, par rupture de cristaux. à des phénomènes lumineux.

Peut-être aussi dans certains cas, y aurait-il lieu de faire intervenir un effet de pression. J. Eggert (*Zeit. für Elektrochemie*, t. **27**, 1921, p. 547) a montré que l'iodure d'azote se décompose sous une pression de 5000 atm. appliquée lentement sans élévation de température. Or, si la surface d'application est faible les pressions par cmq. peuvent devenir considérables. J. Eggert a fait observer que 30 mmgr. appliqués sur une surface de $1\mu^2$ correspondent à une pression de 3000 kgr. par cmq.

Il faut d'ailleurs noter que si, pour expliquer la sensibilité particulière au choc de certains explosifs, formés à partir des éléments avec absorption de chaleur, on était conduit à admettre un certain état de tension interne dans la molécule de ces composés, cette hypothèse ne serait nullement en contradiction avec la théorie que nous avons formulée; ceci à condition d'admettre que la rupture de l'édifice ne se produit que lorsque la molécule a été portée à un certain niveau d'énergie.

Nous ne croyons pas d'ailleurs inutile d'insister encore une fois sur ce fait que les explosifs à grande sensibilité sont peu nombreux. Pour le plus grand nombre des explosifs, l'explication qui a été donnée par Berthelot des effets de choc, c'est-à-dire élévation de la température jusqu'à décomposition, peut être considérée comme satisfaisante.

En terminant nous ferons remarquer que la théorie formulée permet d'expliquer de nombreux phénomènes observés dans l'étude des réactions explosives.

En ce qui concerne le chauffage lent, elle permet de saisir la raison de l'analogie frappante qui existe entre les courbes qui représentent la vitesse de décomposition, en fonction de la température, pour des corps aussi différents que le fulminate de mercure, la nitroglycérine et le trinitrotoluol. Si nous admettons en effet que la répartition statistique de l'énergie, à une température donnée, ne dépend ni de la constitution chimique de la molécule, ni du mode de groupement des atomes dans le corps solide, le nombre des molécules décomposées dans l'unité de temps, à une température donnée, ne dépendra que de la température théorique de décomposition. Pour deux composés ayant une même température théorique de décomposition *t*, chauffés à une température *t'* inférieure à *t*, le nombre des molécules décomposées dans l'unité de temps sera identique, c'est-à-dire que les courbes se superposeront malgré la différence de constitution chimique (15).

(15) Sous la condition que les molécules activées se reforment avec la même vitesse pour les deux composés. La vitesse avec laquelle se forment les molécules actives peut d'ailleurs dépendre de l'état physique, être par exemple pour un même explosif, plus grande dans l'état liquide que dans l'état solide et être encore plus grande dans l'état gazeux (plus grand nombre de chocs moléculaires). Dans le cas

La théorie formulée nous permet également d'expliquer un fait à première vue paradoxal : Alors que la vitesse de combustion d'un explosif est considérablement influencée par une variation, même faible, de la température, la vitesse de détonation reste constante, même si l'explosif est très fortement refroidi. Kling et Florentin ont en effet montré qu'elle est la même à la température de l'air liquide qu'à la température ordinaire. Nous avons nous-même trouvé que la vitesse de détonation de l'acide picrique en fusion est identique à celle de l'acide picrique solide à température normale. Ces faits peuvent s'expliquer facilement.

Dans la combustion en vase clos, l'énergie calorifique nécessaire pour mettre les molécules hors d'équilibre est apportée par le choc des molécules gazeuses, c'est-à-dire relativement lentement.

Tout apport préalable de calories à la poudre, diminue d'autant le nombre des calories que les gaz doivent apporter, augmente par conséquent la vitesse de combustion. Dans la détonation au contraire, l'énergie nécessaire pour mettre la molécule hors d'équilibre est apportée par l'onde de choc. Si on admet, ce qui est fort probable, que l'énergie apportée par cette onde de choc est bien supérieure à celle nécessaire pour mettre hors d'équilibre les molécules supposées à la température ordinaire, on comprend qu'une élévation ou un abaissement, même considérable de la température de l'explosif soit sans influence sur la vitesse de propagation de l'onde. En fait même, si sa température est de -100° l'explosif, au passage de l'onde, se trouve instantanément porté à sa température de décomposition.

Par contre, Kling et Florentin ont montré que la quantité de fulminate nécessaire pour entraîner la détonation, est d'autant plus grande que la température de l'explosif est plus basse. Ceci se comprend facilement puisque l'énergie à fournir à l'explosif pour le porter à sa température de décomposition est plus grande à basse température qu'à la température ordinaire (16).

On voit que ces différents faits sont en parfait accord avec la théorie formulée.

ERRATA.

Note sur la théorie de la réaction explosive, *Bull.*, décembre 1926, p. 1712, 31e ligne, au lieu de : suivant la loi de Gauss, lire : suivant une loi analogue à la loi de Maxwell.

Note 1 au bas de la page, au lieu de : l'énergie nécessaire pour mettre hors d'équilibre une molécule-gr. (de nitroglycérine) serait de 15,9 calories gr., lire : 15,9 *grandes calories*.

Note sur les lois de combustion des poudres colloïdales, 2e partie *Bull.*, août 1926, page 1116, note 2 au bas de la page, au lieu de : la

d'un explosif susceptible, comme la nitroglycérine, de se vaporiser, les réactions de décomposition observées par chauffage (coloration du papier iodoamidoné) peuvent être dues, en grande partie, à la décomposition plus rapide des vapeurs de l'explosif.

(16) Cette idée a déjà été exprimée dans le travail de Kling et Florentin.

longueur du tube est réduite de $2,5 \times 2 = 5$ mm., soit d'environ 4,5 0/0, lire : est réduite de $1,25 \times 2 = 2,5$ mm. soit d'environ 2,3 0/0.

Note sur le rôle que peut jouer le rayonnement dans la combustion en vase clos des poudres colloïdales. (*Bull.*, janvier 1927, p. 24.) Voir pour la modification à apporter aux conclusions formulées dans ce travail la Note lue dans la séance de la Société chimique en date du 11 février 1927. (*Bull.*, mars 1927, page 289.)

N° 57. — Sur la préparation du phosgène à partir de la chloropicrine. Une réaction colorée de celle-ci; par S. SECAREANO.

(21.3.1927.)

Le fait que les intoxications provoquées par la chloropicrine sont semblables, quant à leurs effets, à celles du phosgène (1), ainsi que certaines données de la littérature, selon lesquelles la chloropicrine se décompose lentement, si on la fait bouillir à la pression normale, décomposition qu'on représente par la formule (2) :

$$CCl^3NO^2 = COCl^2 + Cl - NO$$

m'a suggéré l'idée d'essayer si une synthèse du phosgène à partir de la chloropicrine, n'était pas possible.

Déjà, j'ai maintes fois constaté que de petites quantités de cette dernière substance, maintenues dans un exciccateur rempli d'acide sulfurique, afin d'être complètement desséchées, provoquaient, en peu de temps, une très forte odeur de phosgène.

D'autre part, la constitution même de la substance, dont le seul atome de carbone supporte quatre autres atomes ou groupements atomiques à fonction électronégative puissante, montre que ce système ne peut avoir qu'une stabilité relative et qu'il pourrait se transformer dans certaines conditions.

On connaît aussi l'ancienne méthode de préparation du phosgène, en partant du tétrachlorure de carbone, qu'on traite par de l'acide sulfurique à 80 0/0 d'anhydride (3).

Comme l'analogie entre la chloropicrine et le tétrachlorure, au point de vue de la tension intramoléculaire, est évidente, j'ai été conduit à chercher si, dans des conditions en principes les mêmes, on obtient du phosgène en faisant agir l'acide sulfurique fumant sur la chloropicrine.

L'essai a complètement réussi.

En outre j'ai trouvé une réaction colorée de celle-ci, respectivement de ses produits de décomposition. Une telle réaction n'était pas connue jusqu'ici.

En effet, j'ai constaté que la chloropicrine est décomposée rapidement à 100° par l'acide sulfurique à 20 0/0 d'anhydride, en don-

(1) M. GILDEMEISTER et W. HEUBNER, *C. R.*, 1921, t. **111**, p. 374.
(2) I. A. GARDNER et F. W. FOX, *C. R.*, 1920, t. **1**, p. 494.
(3) ERDMANN, *D. ch. G.*, t. 26, p. 1990.

nant une molécule de phosgène et une de chlorure de nitrosyle, comme le montre le schéma ci-dessus. Le phosgène est recueilli dans un mélange réfrigérant. Ce qui reste dans le ballon où l'on fait la réaction, contient probablement outre le chlorure de l'acide pyrosulfurique $S^2O^5Cl^2$ déjà mentionné par Erdmann *(loc. cit.)*, le sulfate de nitrosyle SO^4HNO, caractéristique de la présente réaction. Or, ce dernier peut être facilement décélé par la diphénylamine.

Les essais ont montré que cette réaction colorée est un moyen extrêmement sensible et commode pour reconnaître la présence de la chloropicrine. Il suffit pour cela de chauffer vers 130°, dans une éprouvette en verre d'Iena ou Pyrex, 2-3 cc. de SO^4H^2 conc., dans lequel ou a préalablement dissout une petite quantité de diphénylamine et de refouler par un tube plongeant dans le réactif, l'air d'un ballon contenant un peu de chloropicrine, pour que l'apparition de la coloration bleue intense, soit presque instantanée.

Partie expérimentale.

Les appareils, ainsi que la façon de procéder, sont les mêmes que ceux qui ont été décrits par Erdmann *(loc. cit.)*. Pour plus de sûreté on emploie un second flacon de Hofmann, lié à sou tour à un ou deux laveurs, remplis de NaOH conc., afin de détruire les fuites éventuelles de $COCl^2$. Si le mélange réfrigérant (glace et sel) est bien fait, on recueille tout le phosgène dans le premier flacon. De cette manière on obtient, en partant de 50 gr. de chloropicrine et de 150 gr. $SO^4H^2SO^3$ 20 0/0, 22 gr. phosgène, soit un rendement de 73 0/0. L'opération dure 35 minutes.

Un nouvel essai pour augmenter le rendement, en portant la quantité d'acide sulfurique fumant à 200 gr., n'a pas réussi.

Ce qui reste dans le ballon, après le dégagement total du phosgène, se dissout complètement dans l'eau, en dégageant des vapeurs nitreuses.

On ne peut plus déceler même une trace de chloropicrine qui ne soit pas détruite. La réaction est donc complète.

Par cette synthèse je crois avoir indiqué un nouveau moyen d'obtenir de petites quantités de phosgène dans le laboratoire.

Malgré sa cherté, la réaction est commode, rapide et présente l'avantage d'employer un acide sulfurique fumant qui reste liquide même à des températures assez basses, avantage que l'acide à 80 0/0 de SO^3, réclamé par la synthèse d'Erdmauu, n'offre que difficilement.

D'autre part, la décomposition de la chloropicrine étant, comme on l'a vu, si nette, on saurait peut-être mieux expliquer pourquoi les effets toxiques de celle-ci et du phosgène ont des points communs déjà signalés dans la littérature.

Une méthode colorimétrique pour doser la chloropicrine, basée sur sa réaction colorée avec la diphénylamine, sera publiée d'ici peu.

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 58. — Un composé renfermant un atome de chlore positif : Le « chlorure trichlorométhanesulfonique » ; par J. F. DURAND et R. NAVES.

(11.3.1927.)

Dans un intéressant travail récemment paru au *Bulletin*, Battegay et W. Kern (1) ont examiné en détail les produits de la réaction, sur l'eau et sur l'alcool, du corps $Cl^3C\text{-}SO^2\text{-}Cl$. Ces auteurs ont confirmé le fait connu, que le corps étudié, contrairement à la généralité des chlorures sulfoniques, reste inaltéré par l'eau froide, ou plutôt qu'il ne réagit sur elle qu'avec lenteur. Ils ont montré ensuite qu'à l'ébullition le « chlorure trichlorométhanesulfonique » est d'abord entraîné par la vapeur d'eau, mais qu'ensuite il réagit intégralement sur l'eau, contrairement à l'assertion de Hantsch (2), d'après lequel l'eau bouillante laisse ce corps inaltéré. Dans les produits de la décomposition, ces auteurs ont trouvé, *au début*, de l'acide trichlorométhane*sulfinique* $Cl^3C\text{-}SO^2\text{-}H$, puis HCl, H^2SO^4, CO^2 et $CHCl^3$. Ils admettent comme mécanisme de la réaction la formation de SO^2, qui serait oxydé ensuite, en présence d'eau, par $Cl^3C\text{-}SO^2Cl$, suivant un processus connu, avec formation d'acide trichlorométhanesulfinique ; celui-ci enfin se décomposerait en $CHCl^3$ et SO^2.

En ce qui concerne l'action de l'alcool, Battegay et W. Keru établissent que l' « oxydation » se fait par la réaction :

$$Cl^3C\text{-}SO^2Cl + C^2H^5OH \longrightarrow Cl^3C\text{-}SO^2\text{-}H + CH^3\text{-}CHO + HCl$$

L'acide trichlorométhanesulfinique se décompose ensuite en $CHCl^3$ et SO^2.

Nous allons montrer comment la théorie des *polarités* permet d'interpréter simplement les réactions ci-dessus. On sait à quel point l'accumulation de 3 atomes d'halogène sur un même atome de carbone exalte le caractère *positif* de certains atomes monovalents de la molécule.

Dans $HCCl^3$, l'atome H est positif; dans CCl^4 il y a un atome de chlore positif, incapable de s'unir au potassium, ce qui fait que dans la réaction de ce corps sur la potasse alcoolique, on obtient l'orthoformiate $H.C(OR)^3$ et non l'orthocarbonate $C(OR)^4$. On sait que l'acide trichloracétique $Cl^3C.CO.OH$ est beaucoup plus acide que l'acide acétique, etc.

En présence de ces faits, il nous a paru naturel d'expliquer le comportement spécial du corps étudié en admettant que son atome de chlore lié à SO^2 est *positif*. Alors que la réaction sur l'*eau* des vrais chlorures sulfoniques se fait suivant le schéma :

$$\begin{matrix} R\text{-}SO^{2+}\,{}^{-}Cl \\ HO^{-}\,{}^{+}H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\text{-}SO^{2+} & {}^{-}Cl \\ HO^{-} & {}^{+}H \end{matrix}$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 34.
(2) *Ann. der Chemie*, 1897, t. 296, p. 86.

on aura ici *d'abord* :

$$\begin{matrix} Cl^3C^{-+}SO^{2-+}Cl \\ H^{+-}OH \end{matrix} \rightarrow Cl^3C^{-+}SO^{2-+}H + Cl^{+-}OH,$$

avec formation d'acide trichlorométhanesulfinique, ce qui est conforme au résultat observé.

L'acide hypochloreux est un mélange en équilibre des 2 formes $Cl^{+-}O^{-+}H \rightleftarrows Cl^{-+}O^{-+}H$ (3); il réagit sur l'acide trichlorométhanesulfinique sous sa seconde forme :

$$\begin{matrix} Cl^3C^{-+}SO^{2-+}H \\ H^{+-}O^{+-}Cl \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Cl^3C^- \\ H^+ \end{matrix} + SO^3 + \begin{matrix} ^+H \\ ^-Cl \end{matrix}$$

On aura donc, en milieu aqueux, du chloroforme, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

En ce qui concerne la réaction de $Cl^3C.SO^2Cl$ sur l'*alcool*, les polarités imposent la réaction suivante :

$$\begin{matrix} Cl^3C^{-+}SO^{2-+}Cl \\ H^{+-}O.C^2H^5 \end{matrix} \rightarrow Cl^3C^{-+}SO^{2-+}H + C^2H^5.O^{-+}Cl$$

Mais nous avons montré ailleurs (4) que l'hypochlorite d'éthyle, corps dont le chlore est *positif*, se décompose en aldéhyde et acide chlorhydrique :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}O^{-+}Cl \\ \overset{+}{\bar{H}} \end{matrix} \begin{matrix} \rightarrow CH^3\text{-}CHO + (H^{-+}Cl) \\ \rightarrow CH^3\text{-}CHO + H^{+-}Cl \end{matrix}$$

L'équation de la réaction est donc, conformément à ce qu'ont observé Battegay et W. Kern :

$$Cl^3C\text{-}SO^2\text{-}Cl + C^2H^5\text{-}OH \rightarrow Cl^3C\text{-}SO^2\text{-}H + CH^3\text{-}CHO + HCl$$

L'acide sulfinique se décompose ensuite en $CHCl^3$ et SO^2.

(3) La première forme se manifeste dans la réaction :

$$\begin{matrix} Cl^{+-}O^{-+}H \\ + Cl^{-+}H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Cl_+ \\ Cl_- \end{matrix} + O^- \begin{matrix} ^+H \\ ^+H \end{matrix}$$

la seconde, dans la réaction :

$$\begin{matrix} Cl^{-+}O^{-+}H \\ H^{+-}O^{+-}Cl \end{matrix} \rightarrow 2H^{+-}Cl + O^{-+}O$$

(4) J. F. Durand et R. Naves, Les éthers hypochloreux et le problème de la polarité de la valence. *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 1147.

N° 59. — Un éther aminobenzoïque du thiodiglycol et sa sulfone. Nouvel homologue supérieur du thiodiglycol ; par Randolph T. MAJOR.

(25.3.1927.)

Etant donnée la facilité avec laquelle un certain nombre de dérivés sulfurés, par exemple le gaz de guerre ypérite, pénètrent dans la peau, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'expérimenter un dérivé organique contenant du soufre pouvant être anesthésique par simple application externe sur la peau. J'ai donc préparé le sulfure de dioxyéthyle bis-*p.p'*-diaminobenzoylé $(NH^2.C^6H^4.CO^2.C^2H^4)^2{=}S$ dont la formule (au soufre près) est extrêmement voisine de celle de l'anesthésique « anesthésine » $NH^2.C^6H^4.CO^2.C^2H^5$. Ce composé a été obtenu en réduisant le dérivé nitré correspondant par la méthode de Einhorn (1). Le dérivé nitré correspondant a été préparé en modifiant légèrement la méthode que Fromm et Kohn (2) ont appliquée au sulfure de dioxyéthyle bis-dibenzoylé, c'est-à-dire : action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle sur le thiodiglycol en solution alcaline.

Nous avons pensé exalter l'action anesthésique en remplaçant le soufre par le radical sulfone. Dans ce but nous avons préparé la sulfone du dioxyéthyle bis *p.p'*-dinitrobenzoylé (3). Ce dérivé nitré a été transformé en dérivé aminé par la même méthode que celle que j'ai employée pour le sulfure correspondant.

Ni le sulfure, ni la sulfone, n'eurent d'action anesthésique par application sur la peau, pas plus que sur le bout de la langue. Ceci peut s'expliquer par la très faible solubilité de chacun de ces corps dans presque tous les solvants organiques et inorganiques. J'ai essayé sans succès de préparer un chlorhydrate du sulfure du dioxyéthyle bis-*p.p'*-diaminobenzoylé qui soit soluble dans l'eau et non dissocié.

Sur le conseil de M. Fourneau, j'ai alors commencé un travail sur les thiodiglycols à chaînes ramifiées pour étudier leur pouvoir hypnotique.

J'ai préparé tout d'abord le sulfure de bis-diméthyléthylcarbinol (I) par action d'une solution de sulfure de sodium sur l'éthylchlorodiméthylcarbinol (II).

$$\text{(I)}\quad (HO\text{-}\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}\text{-}CH^2)^2S \qquad\qquad HO\text{-}\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}}\text{-}CH^2Cl\quad \text{(II)}$$

Ainsi que pour beaucoup d'alcools tertiaires la benzoylation de cet alcool n'a pu être opérée, du moins par les méthodes ordinaires. Le thiodiglycol substitué a cependant un effet hypnotique assez intense sur la souris, sa toxicité étant, par contre, faible.

(1) EINHORN, *Ann.*, 1909, t. 371, p. 133.
(2) FROMM et KOHN, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 320.
(3) FROMM et KOHN, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 321.

Partie expérimentale.

Sulfure de bis-p.p-diaminobenzoyldioxyéthyle

$(NH^2.C^6H^4.CO^2.C^2H^4)^2=S$.

Préparation du sulfure de bis-p.p'-dinitrobenzoyldioxyéthyle. — A une solution de 7 gr. de soude dissoute dans 70 cc. d'eau on ajoute 2gr,7 de thiodiglycol. La solution est refroidie dans la glace; on ajoute alors 16 gr. de chlorure de *p*-nitrobenzoyle dissous dans du benzène. Le mélange est vigoureusement agité pendant 10 min. et on l'abandonne toute la nuit. Le précipité blanc formé est filtré. La couche de benzène est séparée de la solution aqueuse et on obtient encore une certaine proportion de ce même précipité blanc par addition au benzène d'éther de pétrole. Les deux portions sont rassemblées et lavées à la soude diluée. On sèche puis on recristallise dans l'alcool chaud. F. 107°,7. C'est une poudre blanche, soluble dans l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme, l'alcool chaud et le benzène chaud; légèrement soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Rendement 46 0/0. Elle donne par chauffage avec la potasse alcoolique une coloration rouge due, sans doute, au sulfure inorganique formé pendant la réaction transformant le groupement nitré en groupement azoïque.

Analyse. — Subst., 0gr1912; SO^4Ba, 0gr,1032. — S 0/0, calculé pour $C^{18}H^{16}O^8N^2S$: 7,59. — Trouvé : 7,21.

Préparation du sulfure du bis-p.p'-diaminobenzoyldioxyéthyle. — A 4 gr. du sulfure du bis-*p.p'*-dinitrobenzoyldioxyéthyle sont ajoutés 17 gr. d'alcool absolu, 17 gr. d'HCl conc. et 17 gr. de chlorure stanneux cristallisé. On chauffe le mélange jusqu'aux environs de 40° ; à ce moment la solubilisation commence. La réaction dégageant de la chaleur il est nécessaire de refroidir. En peu de temps tout est dissous. On abandonne 2 h. et on dilue à 65 cc., puis on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré. Le filtrat est rendu alcalin avec de la soude. On filtre le précipité blanc formé et on extrait avec de l'acétone chaude. On distille l'acétone. Le précipité blanc obtenu alors est lavé avec une sol. de carbonate de soude et séché. Pour le purifier on le dissout dans l'acide acétique glacial, on filtre et on le précipite du filtrat par addition d'eau. On peut encore le purifier en le dissolvant dans l'acétone à chaud et en le reprécipitant par l'éther de pétrole, F. 184°,5. C'est une poudre blanche, assez sol. dans l'acide acétique chaud et HCl dilué: un peu moins dans l'acétone chaude ; très légèrement sol. dans l'éther, l'huile d'olive, le chloroforme et l'eau, mais tout à fait insol. dans le benzène et l'éther de pétrole. Rend. 70 0/0.

Un mélange d'acide *p*-aminobenzoïque (F. 187°) et de sulfure du dioxyéthyl-bis-*p.p'*-diaminobenzoylé fond plusieurs degrés au-dessous du point de fusion de chacun d'eux, c'est-à-dire aux environs de 160°.

Analyse. — Subst., 0gr,1650; SO^4Ba, 0gr,1039. — S 0/0, calculé pour $C^{18}H^{20}O^4N^2S$: 8,86. — Trouvé : 8,67.

Hydrolyse du sulfure de bis-p.p'-diaminobenzoyldioxyéthyle. — Ce composé fut hydrolysé par chauffage de 1/2 h. avec réfrigérant à reflux avec une quantité légèrement supérieure à la quantité calculée de potasse caustique dissoute dans l'alcool absolu. On distille l'alcool et on ajoute de l'eau. Il se forme un précipité que l'on filtre; on lave à l'eau. Il fond à 89° et produit une action anesthésique sur la langue. Un mélange de ce corps avec du para-aminobenzoate d'éthyle pur a le même point de fusion que chacun des deux corps séparément. Le filtrat alcalin ne donne plus de précipité quand on l'acidifie. Ceci fait supposer qu'il se passe une double décomposition dans l'hydrolyse que l'on peut représenter par l'équation suivante :

$$(NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^2H^4)^2S + KOH + C^2H^5OH =$$
$$2\,NH^2C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + SO^2 \ldots$$

Sulfone bis-p.p'-diaminobenzoyldioxyéthylique

$$(NH^2.C^6H^4.CO^2.C^2H^4)^2.SO^2.$$

Préparation de la sulfone bis-p.p'-dinitrobenzoyldioxyéthylique. — A une solution légèrement chauffée de 5 gr. de sulfure de bis-*p.p*-dinitrobenzyoldioxyéthyle dans l'acide acétique on ajoute une solution saturée de permanganate de potassium dans l'eau et de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que la solution présente une coloration rouge permanente. On abandonne une heure. Le mélange est décoloré avec SO^2. Il se dépose une poudre blanche qui augmente par addition d'eau. On fait recristalliser dans l'alcool chaud à 50 0/0. F. 153°. Les aiguilles blanches sont solubles dans l'éther, le benzène, l'acétone et l'alcool mais insolubles dans l'eau.

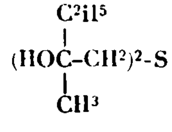
Analyse. — Subst., 0gr,1461 ; SO^4Ba, 0gr,0764. — S 0/0, calculé pour $C^{18}H^{16}O^{10}N^2S$: 7,07. — Trouvé : 7,18.

Préparation de la sulfone bis-p.p'-diaminobenzoyldioxyéthylique. — 0gr,40 de sulfone bis-*p.p'*-dinitro-benzoyléthylique sont mis dans 5 gr. d'alcool absolu et additionnés de 5 gr. d'acide chlorhydrique concentré et de 5 gr. de chlorure stanneux cristallisé. Le mélange est chauffé aux environs de 40° jusqu'à commencement de solubilisation. On maintient la température au-dessous de 45° en refroidissant si cela est nécessaire. Lorsque tout est dissous on abandonne la solution une heure puis on l'affleure à 19 cc. On précipite l'étain par de l'hydrogène sulfuré. Le filtrat est rendu alcalin par de la soude. Le précipité formé est filtré et dissous dans l'acétone. Le filtrat additionné d'eau fournit une poudre blanche. On fait recristalliser dans l'alcool à 50 0/0. F. 149-150°.

Un mélange de la sulfone bis-*p,p'*-dinitrobenzoyldioxyéthylique (F. 152-153°) et de la sulfone bis-*p.p*-diaminobenzoyldioxyéthylique fond beaucoup plus bas que chacun des deux corps séparément, soit aux environs de 135°. Les cristaux blancs presque purs sont facilement solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, l'alcool et l'acétone, mais très peu solubles dans l'éther ou l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1150 ; SO^4Ba, 0gr,0692. — S 0/0, calculé pour $C^{18}H^{20}O^6N^2S$: 8,27. — Trouvé : 8,14.

Sulfure de bis-diméthyléthylcarbinol



75 gr. d'éthylchlorodiméthylcarbinol commercial (appelé chlorhydrine de la stovaïne) (4) sont ajoutés à une solution de 50 gr. de sulfure de sodium cristallisé dissous dans le minimum d'alcool à 50 0/0. La solution est abandonnée toute la nuit; il n'y a plus alors trace de soufre libre dans la solution. Une couche huileuse s'est séparée au-dessus de la solution hydro-alcoolique. Cette huile est extraite à l'éther et l'éther est séché sur du sulfate de soude anhydre; on chasse l'éther et on distille dans le vide. La fraction passant entre 151 et 152° sons 13 mm. est recueillie et fractionnée de nouveau. Eb. = 148,5-149° sous 11 mm. On obtient une huile épaisse à peu près incolore et d'odeur assez désagréable. Elle est très soluble dans le benzène, l'éther, l'alcool et l'huile d'olive, mais relativement insoluble dans l'eau. Rendement 15 0/0. Elle réagit facilement avec le trichlornre de phosphore en dégageant une grande quantité de chaleur. Ceci indique la présence d'un groupe hydroxylé.

Analyse. — Subst., 0gr,1548; SO^4Ba, 0gr,1790. — S 0/0, calculé pour $C^{10}H^{22}O^2S$: 15,54. — Trouvé : 15,91.

A la dose de 20 milligr. pour une souris de 20 gr., ce produit provoque un sommeil de longue durée; la dose de 30 milligr. est très bien supportée.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

N° 60. — Etude de l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide, l'hydrazine dicarbone-thioamide et sur leurs dérivés; par H. MAZOUREWITCH.

(30.11.1926.)

J'ai publié, il y a quelque temps (1), une note préliminaire sur l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide. Le présent mémoire contient une étude plus détaillée de l'action des bases aromatiques sur les dérivés de la thiosemicarbazide.

Cette réaction peut, théoriquement, se faire de plusieurs manières. Le schéma le plus simple serait analogue à celui que j'ai établi pour l'action des amines aromatiques sur le chlorhydrate de semicarbazide (1) et (2) à savoir :

(I) $R\text{-}NH^2 + NH^2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH^2 = NH^2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}R + NH^3$

(II) $NH^2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}R + R\text{-}NH^2 = R\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}R + N^2H^4$

(4) Aimablement fourni par les Etablissements Poulenc frères.
(1) MAZOUREWITCH, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 37, p. 723; P. V. *J. Soc. chim.* Russe, t. 56, p. 55.
(2) MAZOUREWITCH, *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 1183.

c'est-à-dire qu'il devait se former des thiourées disubstituées (réaction du type I).

D'autre part, comme il résulte de nombreux travaux, il fallait compter avec la possibilité de la formation de composés cycliques, dérivés du di- et du triazol.

L'un des premiers auteurs ayant travaillé dans cette direction, était M. Freund (3) ; il a obtenu dans l'action du phosgène sur l'hydrazine-dicarbone-thiophénylamide $C_6H_5.NH.CS.NH.NH.CS.NH.C^6H^5$, un corps $C^{14}H^{12}N^4S$ (P. F. 239-240°), doué de propriétés basiques et qu'il considérait à tort comme étant un dérivé du *triazol*. Ce même produit a été obtenu ensuite par Pulvermacher (4) dans l'action de l'acide acétique sur la 4-phénylthiosemicarbazide. Walter (5) l'a également obtenu par chauffage d'une solution alcoolique de l'hydrazine-dithiocarboniphénylamide. Les recherches de Busch et Schmidt (6) qui ont obtenu ce corps par fusion de l'hydrazine-dicarbone-thiophénylamide (avec dégagement de H^2S), ainsi que celles de Fromm (7), ont établi définitivement que ce corps (ainsi que ses homologues) appartiennent à la série du *thiodiazol*. Sa formation peut s'interpréter par le schéma suivant :

```
          NH—NH                              NH—NH
          |   |             — H²S            |   |
C⁶H⁵-N=C     C=N-C⁶H⁵    ———————>   C⁶H⁵-N=C     C=N-C⁶H⁵
          |   |                               \   /
          SH  SH                                S
```

Il se forme donc le *dianile du tétrahydrothiodiazol* qui dérive du *3.5-diamino-4.1.2-thiodiazol*.

On a également pu établir l'existence d'un autre type de cyclisation qui se fait avec élimiuation d'aniline et de H^2S et qui conduit au corps dit « *dithio-urazol* » de Freund. On attribue à ce corps la constitution d'un dérivé de *l'amino- (ou imino-)-thio-diazol-thiol* :

```
             N———N                              NH—N
             ||   ||                             |   ||
C⁶H⁵-NH-C        C-SH        ou       C⁶H⁵-N=C      C-SH
             \   /                               \   /
               S                                   S
```

En faisant agir HCl sur *l'hydrazo-dithio-dicarbonamide* et sur *l'hydrazo-dithio-dicarbone-phénylamide*, Freund et Imgart (8) ont obtenu deux corps doués d'un caractère acide, fusibles respectivement à 245° et à 219° et auxquels ils ont donné le nom de *dithio-urazol* et de *phényl-dithio-urazol*. La constitution du deuxième corps a été établie par Busch et Schmidt (*l. c.*), qui lui ont donné le nom de *anilido-thiodiazol-thiol*.

Les recherches de G. Guha (9) conduisent à des résultats concor-

(3) Freund, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 2877.
(4) Pulvermacher, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 613.
(5) Walter, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 74, p. 225.
(5) Busch et Schmidt, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 2241.
(7) Fromm. *Lieb. Ann*, t. 426, p. 321.
(8) Freund et Imgart, *D. ch. G.*, 1985, t. 28, p. 946.
(9) G. Guha, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 1808.

dants avec cette conclusion. Cet auteur attribue au *thio-urazol* de Freund et Imgart la constitution d'un *thiodazol* et l'appelle *imino-5-thio-tétrahydro-thiodiazol* (I) ou *amino-5-thiol-2-thiodiazol-1.3-4* (II).

$$\begin{array}{ccc} & N\text{—}NH & \\ HS\text{-}C & & C{=}NH \\ & S & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & N\text{—}N & \\ SH\text{-}C & & C\text{-}NH^2 \\ & S & \end{array}$$

(I) (II)

Le même auteur (10) a également obtenu ce corps en chauffant la thiosemicarbazide avec CS^2 et KOH; cette méthode s'applique aussi aux dérivés de la thiosemicarbazide qui ont encore son caractère. Dans l'action de l'anhydride acétique sur l'hydrazodithio- et sur l'hydrazo-monothio-dicarbonamide, M. Guha a obtenu le *céto-imino-tétrahydrodiazol* (III) et un dérivé acétylé, le *diacétyl-3.4-diimido-2.5-tétrahydro-2.3.4.5-thiodiazol (1.3.4.)* (Form. IV).

$$\begin{array}{ccc} & NH\text{—}NH & \\ HN{=}C & & CO \\ & S & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & CH^3\text{-}CO\text{-}N\text{—}N\text{-}CO\text{-}CH^3 & \\ HN{=}C & & C{=}NH \\ & S & \end{array}$$

(III) (IV)

Parmi les travaux consacrés à l'étude des composés cycliques dérivés de la *thiosemicarbazide*, de l'*hydrazodithiodicarbonamide* et de leurs dérivés, il convient de citer ceux de Fromm et de ses élèves. Ces recherches ont conduit à la synthèse de toute une série de dérivés du *di* et du *triazol*. C'est ainsi que Fromm, Layer et Nerz (11) ont trouvé qu'en faisant agir sur l'hydrazodithiodicarbonamide et sur l'hydrazodithiodicarbone-phénylimide les alcalis, l'hydrazine, l'acide chlorhydrique ou les agents oxydants (H^2O^2, I ou $FeCl^3$) on peut provoquer soit l'élimination de H^2S, soit celle de NH^3, soit enfin l'élimination simultanée des deux. On aboutit ainsi à toute une série de corps qui dérivent soit du *triazol*, soit du *thiodiazol*. Hector (12) a précédemment obtenu le diazol en faisant agir H^2O^2 sur le monophénylthiourée. La formation du *mercapto-triazol* et de ses dérivés (V) :

$$\begin{array}{ccc} & N\text{—}N & \\ CH & & C\text{-}SH \\ & NH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & N\text{—}N & \\ C^6H^5\text{-}C & & C\text{-}SH \\ & N\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3 & \end{array}$$

(V) (VI)

qui se forment par chauffage de $R.NH.CS.NH.NH^2$ avec H.COOH (13) rentre également dans cette catégorie de réactions.

(10) G. Guha, *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 1809.
(11) Fromm, *Lieb Ann.*, 1923, t. 433, p. 1.
(12) Hector, *D. ch. G.*, t. 22, p. 1176.
(13) Freund, *D. ch. G.*, t. 29, p. 2483.

L'action des chlorures d'acides (C^6H^5COCl) sur les thiosemicarbazides monosubstituées (*o*-anisyl- et *o*-toiyl-semicarbazide) étudiée par Fromm, Saffner et Frey (14) conduit également à des composés cycliques.

Dans le premier cas il y a élimination de H^2S et formation du *3-thio-4-o-anisyl-5-phényl-1.2.4-triazol* (VI) tandis que dans le deuxième cas, il y a d'abord élimination d'hydrazine et formation du *di-o-tolyle-hydrazodithiodicarbonamide*, qui se transforme, par départ de H^2S et HCl, en dérivés benzoylés du *3.5-ditoluino-4-thio-1.2-diazol* ou du *triazol* correspondant :

```
           N——N                               N——N
           ||  ||                             ||  ||
C7H7-NH-C    C-NH-C7H7             C7H7-NH-C    C-SH
           \  /                                \  /
            S                                   N
                                                |
                                               C7H7
```

Des réactions analogues ont été constatées par Pulvermacher (15) dans l'action du chlorure de benzoyle sur la *4-phénylthiosemicarbazide*, ainsi que par Markwald et Bott (16) dans l'action de CH_3COCl et de C_6H_5COCl sur la *1-benzoyl-4-phenyl-thiosemicarbazide*. Les deux auteurs ont montré que les deux corps qui prennent naissance dans cette réaction doivent être considérés comme des dérivés du *thio-diazol* et du *triazol*:

```
           N——N                               N——N
           ||  ||                             ||  ||
C6H5-NH-C    C-C6H5                  C6H5-C    C-SH
           \  /                                \  /
            S                                   N
                                                |
                                               C6H5
```

Dernièrement Fromm et Kappeler (17) ont étudié l'action du chlorure d'acétyle sur la thiosemicarbazide ainsi que celle du chlorure de benzoyle sur l'hydrazo-dithio-dicarbonamide, la diphénylhydrazo-dithio-dicarbonamide et la thio-4.*p*-tolylthiosemicarbazide ; dans tous ces cas il se forme des dérivés du di- ou du triazol.

En chauffant la carbéthoxy-1-phényl-4-thiosemicarbazide et la carbéthoxy-thiosemicarbazide (R.NH.CS.NH.NH.$COOC^2H^5$) avec Na^2CO^3, Fromm et Nehring (18) ont obtenu l'*oxy-3-phényl-4-thio-5-triazol* et l'*oxy-3-thio-5-triazol*. La même réaction a déjà été appliquée par Acrée (19) à la *α-carbéthoxy-phénylthiosemicarbazide* ; il a ainsi obtenu un dérivé du *triazol* qui a reçu le nom de *phényl-thiourazol*.

A côté de ces travaux sur la cyclisation, il faut citer également

(14) FROMM, *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 970 ; *Lieb. Ann.*, t. **434**, p. 285.
(15) PULVERMACHER *D. ch. G.*, t. **27**, p. 613.
(16) MARKWALD et BOTT, *D. ch. G.*, t. **29**, p. 2914.
(17) FROMM et KAPPELER, *C. R.*, 1926, t. **2**, p. 420.
(18) *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. 33, p. 1614.
(19) *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 618.

les recherches de F. Arnd et E. Milde (20) qui ont obtenu des dérivés des *urazols* en chauffant les mono- et les di-éthers de l'hydrazine-dicarbonthioamide du type général NH=C(SR).NH.NH.C(SR')=NH avec des acides ou des alcalis.

L'action de NaOH sur l'hydrazodicarbone-thioanilide a ainsi donné le *phényl-anilino-thio-urazol* :

```
              NH—NH
              |    |
  C6H5-N = C    CS
              \   /          P.F. 205°
               N
               |
              C6H5
```

Les mêmes auteurs, ainsi que Tschenscher (21) ont obtenu une série d'*urazols* en soumettant les hydrazides :

C^6H^5-NH-CO-NH-NH-CS-NH^2

et C^6H^5-NH-CS-NH-NH-CO-NH^2

ou même l'hydrazodicarbonthioamide à l'action des alcalis chauds.

L'action de HCl chaud sur l'hydrazo-monothiodicarbone-amide (ainsi que sur ses dérivés monosubstitués du type R.NH.CS.NH.NH.CO.NH^2) leur a donné l'*imino-thiodiazolone*.

L'étude des réactions mentionnées ci-dessus nous montre que la formation des composés hétérocycliques se fait principalement à partir de l'hydrazine-dicarbone-thioamide et de ses dérivés. Si on part de la thiosemicarbazide ou de ses dérivés, on observe souvent la *formation préalable* de dérivés hydrazine-dicarbone-thioamidés (avec élimination de $NH^2.NH^2$) qui se transforment ensuite avec fermeture de cycle.

Parfois la formation des composés hétérocycliques se fait aussi à partir des produits de l'action de la thiosemicarbazide sur d'autres composés. Dans la majorité des cas, ces réactions de cyclisation se font avec élimination de NH^3 ou de H^2S ; parfois il y a élimination simultanée des deux.

Dans d'autres cas on observe enfin une élimination d'une amine. Suivant les conditions de l'expérience et suivant le nombre de molécules de H^2S, d'amine ou de NH^3 éliminées, il se forme des produits divers, appartenant soit au groupe du *diazol*, soit à celui du *triazol*.

Dans le cas que j'ai étudié, on pouvait s'attendre à ce que l'action des amines sur la thiosemicarbazide se ferait de la manière suivante : la thiosemicarbazide éliminerait tout d'abord une mol. d'hydrazine avec formation d'hydrazine-dicarbone-thioamide :

NH^2-CS-NH-NH^2 + NH^2-NH-CS-NH^2 ⟶
(NH^2)^2 + NH^2-CS-NH-NH-CS-NH^2

(20) Arndt et E. Milde, *Bull. Soc. chim.* 1922, t. 31, p. 164.
(21) Tschenscher, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 1089.

L'action d'un excès d'amiue sur ce composé donnerait le dérivé disubstitué :

$$NH^2\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH^2 + 2R\text{-}NH^2 \rightarrow$$
$$2NH^3 + R\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}R$$

Ce dernier éliminerait enfin H^2S (ou de $R.NH^2$) en formant des composés cycliques d'après l'un des schémas suivants :

```
                                                   N——N
                                                   ||   ||
(I)  R-NH-CS-NH-NH-CS-NH-R  →  R-NH-C   C-SH + H²S
                                                     \ /
                                                      N
                                                      |
                                                      R

                                                   N——N
                                                   ||   ||
(II)  R-NH-CS-NH-NH-CS-NH-R  →  R-NH-C   C-NH-R + H²S
                                                     \ /
                                                      S

                                                   N——N
                                                   ||   ||
(III)  R-NH-CS-NH-NH-CS-NH-R  →  HS-C   C-SH + R-NH²
                                                     \ /
                                                      N
                                                      |
                                                      R

                                                   N——N
                                                   ||   ||
(IV)  R-NH-CS-NH-NH-CS-NH-R  →  R-NH-C   C-SH + R-NH²
                                                     \ /
                                                      S
```

Il doit donc se former des composés appartenant soit au type du *triazol*, soit à celui du *thiodiazol* (type de réaction II).

Or l'étude expérimentale a montré que, dans la majorité des cas, cette réaction se fait dans un sens différent et que son allure probable peut être interprétée de la manière suivante. Il se forme tout d'abord, comme ci-dessus, l'*hydrazine-dicarbone-thioamide* ; deux molécules de ce corps peuvent réagir *entre elles* avec départ de H^2S, et formation d'une *tétrazine* :

```
                                                              CS-NH²
                                                                |
NH²-CS-N[H]-N[H]-C[S]-NH²                                       N
                                                              /(1)\
                                        →          NH²-C(2)     (6)N
                                                        ||          |
NH²-C[S]-N[H]-N[H]-CS-NH²                               N(3)     (5)C-NH²
                                                              \(4)/
                                                                N
                                                                |
                                                              CS-NH²
```

L'excès de l'amine aromatique peut attaquer le dérivé tétrazinique formé, d'après les schémas suivants :

CS–NH^2
|
N
H^2N-C N
N C-NH^2
N
|
CS–NH^2

+ 2R-NH^2 (three arrows)

CS-NH^2	CS-NH^2-R	CS-NH-R
N	N	N
R-NH-C N	H^2N-C N	H^2N-C N
N C-NH-R	N C-NH^2	N C-NH-R
N	N	N
CS-NH^2	CS-NH-R	CS-NH^2
+ $2NH^3$	+ $2NH^3$	+ $2NH^3$

Les composés formés seraient donc des *3.6-diamino-1.4-dithiocarbamino-1.2.4.5-tétrazines* substitués qui dérivent de la *1.4-dihydro-1.2.4.5-tétrazine*. Dans ces cas, un tel processus de la réaction est possible quand une des molécules H^2S se détache d'une seule molécule du dérivé de l'hydrazodithiocarbonamide avec formation de dérivés du triazol; alors le poids moléculaire des composés ci-dessus diminue de moitié.

Les travaux de Borsche (22), de Dains et Wertheim (23), de Mazourewitch (24), de Wilson (25), et de A. Sonn (26) ont montré que l'élimination d'ammoniaque dans l'action des amines aromatiques sur les composés contenant des groupements amides (et qui sont des dérivés de l'urée) se fait relativement facilement.

L'étude expérimentale de cette réaction a été faite avec l'aniline, les trois toluidines ainsi qu'avec la benzylamine. Les premiers essais furent faits avec la thiosemicarbazide; or, comme l'hydrazine-dicarbone-thioamide conduit aux mêmes produits de la thiosemicarbazide, je me suis servi dans la suite exclusivement de ce deuxième corps.

(22) *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 420; t. **37**, p. 3177 ; t. **38**, p. 831.
(23) *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4), t. **29**, p. 79.
(24) *Bull. Soc. chim.*, 1924, (4) t. **35**, p. 779.
(25) *Journ. chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 1152; 1915, t. **127**, p. 103.
(26) *D. ch. G.*, t. **47**, p. 2437.

Partie expérimentale.

Action de l'aniline sur la thiosemicarbazide.

Essai 1. — 6 gr. de thiosemicarbazide pure et sèche et 23 gr. d'aniline récemment distillée sont chauffés progressivement au bain d'huile.

Vers 180° on observe un dégagement de H^2S et de NH^3; on maintient le mélange pendant 2 heures à 180-185° et on le soumet à l'entraînement à la vapeur d'eau jusqu'à élimination complète de l'excès de l'aniline.

La solution limpide est rapidement filtrée à chaud; par refroidissement elle devient laiteuse et dépose de petits cristaux incolores disposés en sphères. Rt 1 gr.

Il reste sur les parois du ballon et sur le filtre, environ 3gr,3 d'un produit jaune fragile, soluble dans l'alcool.

On a récupéré 17 gr. d'aniline non combinée (Eb. = 179,5-180°).

Les cristaux déposés par la solution aqueuse sont recristallisés plusieurs fois dans l'alcool dilué. P. F. 260-261° (décomp).

Essai 2. — 5 gr. de thiosemicarbazide et 20 gr. d'aniline sont chauffés pendant 1 heure à ébullition au bain de sable. En soumettant le produit au même traitement que ci-dessus, on a obtenu 1gr,7 de cristaux. Pour purifier ce produit on le traite d'abord au bain-marie par un peu de chloroforme qui ne dissout que l'huile. Les cristaux non dissous sont filtrés et lavés avec un peu de chloroforme. Rt 1gr,4. Le produit se dépose dans l'alcool dilué en aiguilles, disposées en faisceaux P. F. 260-261°. La solution chloroformique donne par évaporation un produit vitreux transparent et soluble dans la soude diluée. Le résidu resté dans le ballon forme une masse brune, parsemée de cristaux; en le traitant par le chloroforme qui ne dissout que la résine brune, on obtient 0gr,5 de cristaux qui fondent après plusieurs cristallisations dans l'alcool dilué à 241-242°. Rt 0gr,1.

Analyse du produit P. F. 241-242°. — Subst., 0gr,116; $BaSO^4$, 0gr,0982. — Trouvé : S 0/0, 12,08. — Calculé pour $C^{14}H^{12}N^4S$: S 0/0, 12,00.

Les résultats de l'analyse, ainsi que le P. F. coïncident avec ceux trouvés par Fromm et Nerz (27) pour le produit (P. F. 243°) formé par chauffage de la diphényldithio-dicarbonamide avec la phénylhydrazine. Ces auteurs attribuent à ce produit la constitution :

```
                N——N
                ‖    ‖
$C^6H^5$-NH-C    C-NH-$C^6H^5$
                 \  /
                  S
```

et lui donnent le nom de *3.5-dianilido-4-thio-1 2-diazol.*

Ce produit a également été préparé par Freund et Wischen-

(27) Fromm et Nerz, *Lieb. Ann.*, t. 433. p. 12.

wiansky (28) (P. F. 239-240°), par Freund et Imgart (29) et par Busch et Schmidt (30) (P. F 240°).

Le produit P. F. 260-261° se dissout facilement dans les alcalis froids ; il est soluble à chaud dans Na^2CO^3 à 10 0/0 ainsi que dans HCl conc. En précipitant les solutions alcalines par HCl et les solutions acides par NH^3, on obtient un précipité blanc, cristallin P. F. 260-261°. Le produit est insoluble dans le chloroforme, l'éther et le benzène ; assez difficilement soluble dans l'alcool éthylique et méthylique. La solution alcoolique donne avec une solution de $AgNO^3$ un abondant précipité blanc. Une solution alcoolique d'acétate de plomb ne donne pas de précipité.

Analyse. (Dosage de S d'après Asbot (31). — Subst., 0gr,1608 ; $BaSO^4$, 0gr,1790. Subst., 0gr,1554 ; $BaSO^4$, 0gr,1760. — Trouvé : S 0/0, 15,28 et 15,55.

Les eaux-mères aqueuses provenant du produit P. F. 260-261° deviennent troubles à la longue et déposent une petite quantité de cristaux ; ce phénomène se reproduit après filtration des cristaux, même en vases bien fermés.

En faisant agir sur ces eaux-mères un excès de $AgNO^3$ on obtient un précipité jaune, gélatineux et difficile à laver ; l'addition d'acétate de plomb donne également un précipité jaune. Comme ces précipités sont insolubles dans les dissolvants usuels, ils ont été purifiés par lavages soignés à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Les analyses de ces sels provenant de divers essais, ont donné des chiffres très variables, ce qui indique la non-homogénité de ces produits. J'indiquerai plus loin les procédés qui permettent la séparation de ces corps.

En ajoutant à ces eaux-mères une solution de $BaCl^2$, la solution reste limpide ; par chauffage il se forme un précipité microcristallin, qui était formé de $BaSO^4$; ce fait prouve que les produits se trouvant dans la solution ont un caractère de mercaptan. En additionnant les solutions de H^2O^2 à 3 0/0, elles restent tout d'abord limpides ; peu à peu elles commencent à se troubler et à déposer des flocons blancs d'un corps difficile à purifier par cristallisation.

La formation du diazol P. F. 241-242°, ainsi que celle du produit P. F. 260-261°, montre que la réaction se fait avec formation préalable d'hydrazine-dithio-dicarbone-amide. Les essais suivants ont donc été faits avec ce dernier produit.

Action de l'aniline sur l'hydrazine-dithiodicarbone-amide.

Essai 1. — 5 gr. d'hydrazine-dicarbone-thioamide sèche et 15 gr. d'aniline sont chauffés pendant 1 heure à ébullition au bain de sable. L'amide se dissout et il se dégage H^2S et NH^3 (la quantité de cette dernière est plus faible qu'avec la thiosemicarbazide). Le

(28) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2877.
(29) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 946.
(30) *D. ch. G.*, 1913, t **46**, p. 2240.
(31) Le dosage du S d'après Carius donne pour ces corps souvent des résultats trop faibles ; l'oxydation par HNO^3 semble se faire très difficilement.

produit est additionné d'un peu d'eau et entraîné à la vapeur. Il passe d'abord de l'aniline (9 gr.), puis il vient un produit huileux, doué d'une odeur particulière qu'on recueille à part.

Ce produit dépose, au bout de quelque temps, des paillettes cristallines P. F. 137-139°.

La solution aqueuse résiduaire est rapidement filtrée à chaud; par refroidissement elle devient trouble et dépose env. 2 gr. de petits cristaux incolores. Il reste sur les parois du ballon env. 2gr,5 d'une masse jaune et résineuse qui se solidifie par refroidissement; une solution alcoolique de ce produit donne avec KOH alcoolique une coloration vert intense, qui vire par repos au rouge cerise et qui disparaît par chauffage.

Le produit cristallin est purifié comme ci-dessus, par lavage au chloroforme et cristallisation dans l'alcool dilué. Il forme des prismes rhombiques P. F. 260-261° et est tout à fait identique au produit formé dans l'action de l'aniline sur la thiosemicarbazide. Une solution alcoolique de ce produit ne donne pas de coloration avec KOH. L'eau-mère aqueuse de ce produit donne les mêmes réactions que celles décrites ci-dessus.

Essai 2. — Les quantités de produits employés étaient les mêmes que dans l'essai 1, mais le chauffage a été continué pendant 2 heures. Après avoir traité le produit de la même manière que precédemment, on a obtenu 3gr,7 de produit jaune, résineux. L'entraînement à la vapeur a donné, à côté de l'excès de l'aniline, une petite quantité de produit cristallisé P. F. 142°. Une solution de ce produit dans H^2SO^4, préparée à chaud, donne par addition de quelques cristaux de KNO^3 une coloration bleue.

La solution aqueuse filtrée a déposé 2gr,7 de cristaux incolores; après le traitement au chloroforme il en reste 2gr,2. En faisant cristalliser ce produit dans l'alcool dilué on observe, à côté des aiguilles, aussi des cristaux groupés en forme de verrues, qui ont été séparés mécaniquement.

Une solution alcoolique de ce corps donne avec une solution alcoolique d'acétate de plomb, un abondant précipité jaune, ce qu'on n'observe pas avec le produit principal. La faible quantité de ce deuxième produit m'a empêché de l'étudier de plus près, toutefois j'ai pu constater qu'il fond au-dessus de 270° (avec décomposition). Le produit principal de la réaction fondait, comme dans les cas précédents, à 260-261°.

J'ai étudié avec beaucoup d'attention l'eau-mère aqueuse provenant de ce produit. Cette solution donne après évaporation à sec au bain-marie 0gr,7 d'un résidu cristallin imprégné d'huile. En traitant ce mélange par l'acétone, on dissout l'huile et on obtient 0gr,5 d'une poudre microcristalline, insoluble dans l'acétone, très peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'eau. En la faisant cristalliser dans l'alcool dilué, on obtient de petits cristaux légèrement grisâtres ayant des propriétés acides et se décomposant brusquement à 297-298°.

Analyse. — Subst., 0gr,1221; $BaSO^4$, 0gr,2346 (d'après Asbot). — Trouvé: S 0/0, 26,38.

L'eau-mère provenant de la cristallisation de ce produit donne avec un excès de $AgNO^3$ un précipité jaune. Ce sel, qui est insoluble dans les dissolvants usuels, a été lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,2140; Ag, 0gr,1339. Subst., 0gr,1912; Ag, 0gr,1197. — Trouvé : Ag 0/0, 62,57 et 62,60.

La solution acétonique ci-dessus donne par évaporation un liquide épais coloré en brun. Pour éliminer les derniers restes de produit cristallisé, cette huile a été traitée deux fois par l'acétone, filtrée et évaporée. Une solution alcoolique de ce produit huileux donne par addition d'un excès de $AgNO^3$ un précipité d'un sel d'argent, coloré en jaune pâle.

Analyse. — Subst., 0gr,2324 ; Ag, 0gr,1182. — Trouvé : Ag 0/0, 50,86.

Il est incontestable que dans les réactions entre l'aniline, la thiosemicarbazide et l'hydrazine-dicarbone-thioamide, le reste de l'aniline doit entrer dans la composition des produits formés.

Pour élucider ce point, j'ai fait quelques essais avec la mono- et la diphényl-hydrazine-dicarbone-thioamide.

La monophényle-hydrazine-dicarbone-thioamide a été préparée par l'acion du phénylsénévol sur la thiosemicarbazide. 4gr,5 de thiosemicarbazide, 7 gr. de phénylsénévol, 20 cc. d'alcool et 40 cc. d'eau sont chauffés au bain-marie. La thiosemicarbazide commence par se dissoudre, mais peu de temps après il commence à se former un précipité. Après 1 h. 1/2 de chauffage le précipité est filtré et bien lavé à l'eau chaude.

On obtient 8 gr. de cristaux incolores P. F. 169-170° avec dégagement de H^2S. Après deux cristallisations dans l'alcool le P. F. est resté le même.

Analyse. — Subst., 0gr,1465 ; $BaSO^4$, 0gr,3030. Subst., 0gr,1522 ; $BaSO^4$, 0gr,3077. — Trouvé : S 0/0, 28,39 et 27,75. — Calculé pour $C^8H^{10}N^4S^2$: S 0/0, 28,32.

La réaction se fait d'après le schéma :

$$C^6H^5\text{-}NCS + NH^2\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH^2 = C^6H^5\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH^2$$

Ce produit a déjà été préparé par Arndt, Milde et Tschenscher (32) qui lui assignent le P. F. 180°.

Action de l'aniline sur la monophényl-hydrazine-dicarbone-thioamide.

5 gr. de monophényl-hydrazine-dicarbonethioamide pure et sèche et 15 gr. d'aniline sont chauffés pendant 1 heure à ébullition. La thioamide se dissout rapidement et il se dégage beaucoup de H^2S, à côté de très peu de NH^3. Le traitement ultérieur du produit a été le même que dans les essais précédents. Le produit entraîné à la vapeur a donné (à côté de 11gr,4 d'aniline en excès) une petite quantité de cristaux P. F. 137-139°. Le liquide aqueux non entraîné a déposé par refroidissement 2 gr. de produit cristallisé, à côté de

(32) *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 1089.

1gr,9 de masse résineuse. La solution alcoolique de cette dernière donne avec KOH une coloration verte. Le produit cristallisé, purifié par cristallisation dans l'alcool dilué, forme des aiguilles P. F. 260-261°. L'identité de ce produit avec celui obtenu dans les essais précédents est démontrée par le fait que le mélange des deux accuse le même P. F. de 260-261°.

Etude du produit P. F. 260-261°.

Analyse. — Subst., 0gr,1472 ; $BaSO^4$, 0gr,1636. Subst., 0gr,1516; $BaSO^4$, 0gr,1685. Subst., 0gr, 1410; CO^2, 0gr,2394; H^2O, 0gr,0542. Subst., 0gr,1337. CO^2, 0gr,2256; H^2O, 0gr,0515 (d'après Carasco Plancher). Subst., 0gr,1414; N, 33cc,0 (21° et 754 mm). Subst., 0gr,1392; N, 32cc,4 (21° et 754 mm.). (Dumas). — Trouvé : C 0/0, 46,30 et 46,01; H 0/0, 4,27 et 4,28; N 0/0, 26,23 et 26,15 ; S 0/0, 15,26 et 15,26.

Un autre échantillon du produit a donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., 0gr,1485; CO^2, 0gr,2584 ; H^2O, 0gr,0652. Subst., 0gr,1263; CO^2, 0gr,2194; H^2O, 0gr,0552. Subst., 0gr,1266; CO^2, 0gr,2128 ; H^2O, 0gr,0548. Subst., 0gr,1148; N, 25cc,5 (12° et 758 mm.). Subst., 0gr,1440; $BaSO^4$, 0gr,1646. — Trouvé : C 0/0, 47,45, 47,37 et 47,77; H 0/0, 4,88, 4,85 et 4,72; N 0/0, 26,17; S 0/0, 15,69. — Calculé pour $C^{16}H^{16}N^8S^2.2H^2O$ (ou $C^8H^8N^4S.H^2O$) : C 0/0, 45,71; H 0/0, 4,76; N, 0/0, 26,67; S 0/0, 15,23. — Calculé pour $C^{16}H^{16}N^8S^2.H^2O$ (ou $C^8H^8N^4S.1/2H^2O$) : C 0/0, 47,76; H 0/0, 4,47; N 0/0, 27,86; S 0/0, 15,92.

La comparaison des chiffres trouvés montre qu'ils concordent avec les deux formules ci-dessus; la cause de ce fait nous est inconnue. Il est possible qu'au cours de la préparation de ce produit il se forme deux corps, ayant une teneur en H^2O différente.

Préparation du dérivé argentique du produit P. F. 260-261°. — 0gr,1 sont dissous dans l'alcool chaud et additionnés d'une solution alcoolique de 0gr,8 de $AgNO^3$. Le précipité blanc et gélatineux est lavé à l'alcool chaud. Ce sel qui donne avec H^2SO^4 conc. et la diphénylamine une réaction intense de HNO^3 et séché dans un dessiccateur et analysé.

Analyse. — Subst., 0gr,2434; Ag, 0gr,1138. Subst., 0gr,1994 ; Ag, 0gr,0930. — Trouvé : Ag 0/0, 46,75 et 46,64. — Calculé pour $C^{16}H^{14}N^8S^2Ag^2.2AgNO^3$ (ou $C^8H^7N^4SAg.AgNO^3$) : Ag 0/0, 46,65.

Le composé P. F. 260-261° ne donne pas de précipité avec une solution d'acétate de plomb ; une solution alcoolique de $HgCl^2$ dispose à la longue une masse résineuse.

Ce produit (ainsi que ses homologues décrits plus loin) possède une réaction acide au tournesol; on peut le titrer en présence de phénolphtaléine (mais non de méthylorange). Toutefois le virage au moment de la neutralisation n'est pas net; de sorte qu'on est obligé de titrer jusqu'à une coloration conventionnelle. J'ai pris comme coloration-type la coloration qu'on obtient avec un léger excès d'alcali dans l'établissement du titre avec l'acide succinique. La titration a été faite en solution alcoolique tiède, avec de la potasse alcoolique. On ne pouvait évidemment pas compter obtenir des résultats très précis, mais on pouvait tout de même espérer pouvoir déterminer un nombre d'hydrogènes actifs, ce qui,

en effet, a pu être atteint. En évaporant la solution du sel potassique on n'obtient que des masses résineuses ne se solidifiant pas à l'air.

Titrage. — (Titre de la potasse = 0,0073) en présence de phénolphtaléine. Subst., 0^{gr},10 — jusqu'à coloration à peine visible — 3^{cc},0 KOH ; pour une coloration forte, 3^{cc},5, soit : jusqu'à faible coloration, 21,90 0/0 et jusqu'à coloration forte, 25,55 0/0 KOH. — Calc. pour $C^{16}H^{20}N^{8}S^{2}O^{2}$ (ou $C^{8}H^{10}N^{4}SO$), KOH 0/0 : 26,66.

J'ai essayé d'isoler un produit cristallisé de la masse résineuse mentionnée ci-dessus, dont la solution alcoolique donne avec KOH une coloration vert émeraude. En traitant ce produit par le chloroforme on réussit, en effet, à obtenir une masse cristalline. Par plusieurs cristallisations dans l'alcool on obtient une petite quantité d'assez gros cristaux P. F. 201-202°,5 qui donnent avec KOH alcoolique une coloration verte. Il est possible que ce produit soit le *phényl-anilino-thio-urazol* de Arndt et Milde (33).

Action de l'aniline sur l'hydrazine-dicarbone-thiophénylamide.

Essai 1. — 5 gr. d'hydrazine-dicarbone-thiophénylamide et 15 gr. d'aniline sont chauffés à ébullition pendant 1 heure et traités comme dans les essais précédents. La vapeur d'eau entraîne, à côté de 13 gr. d'aniline, une très faible quantité de paillettes cristallines P. F. 140-142°. La solution aqueuse, rapidement filtrée à chaud, ne dépose par refroidissement qu'une très faible quantité de cristaux. L'huile épaisse, restée dans le ballon, se prend par refroidissement en une masse amorphe. En dissolvant ce produit dans l'alcool chaud, on obtient par refroidissement une masse cristalline, qui donne avec KOH une coloration vert émeraude. En faisant cristalliser ce produit plusieurs fois dans l'alcool, on obtient des cristaux transparents P. F. 206-206°,5 et ne donnant plus de coloration avec KOH alcoolique.

Essai 2. — 7 gr. de thioamide et 20^{gr},5 d'aniline, traités comme ci-dessus, ont donné 17^{gr},7 d'aniline récupérée, ainsi que 3^{gr},3 de cristaux bruts. Les eaux-mères alcooliques provenant des deux essais, n'ont donné par évaporation que des masses épaisses et résineuses, se colorant en vert avec KOH. En réduisant le temps de chauffage à 20 min. on n'obtient que les produits de départ inaltérés.

Etude du produit P. F. 206-206°,5.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1533 ; $BaSO^{4}$, 0^{gr},1348. Subst., 0^{gr},1443 ; $BaSO^{4}$, 0^{gr},1222. Subst., 0^{gr},1546 ; $BaSO^{4}$, 0^{gr},1350. Subst., 0^{gr},1330 ; CO^{2}, 0^{gr},3046 ; $H^{2}O$, 0^{gr},0579. Subst., 0^{gr},1356 ; N, 25^{cc},3 (22° et 744 mm.). — Trouvé : C 0/0, 62,45 ; H 0/0, 4,84 ; N 0/0, 20,57 ; S 0/0, 12,07, 11,62 et 11,98. Calculé pour $C^{14}H^{12}N^{4}S$: C 0/0, 62,68 ; H 0/0, 4,47 ; N 0/0, 20,89 ; S 0/0, 11,94.

Ce produit donne, en solution alcoolique, un précipité blanc avec $AgNO^{3}$; il n'est pas précipité par l'acétate de plomb et par $HgCl^{2}$.

Préparation du dérivé argentique du produit P. F. 206°. — 0^{gr},5 de produit sont dissous dans l'alcool chaud et additionnés d'une

(33) *Bull. Soc. chim.* (4), 31, p. 164.

solution alcoolique de 0gr,4 de $AgNO^3$. Il se forme un précipité blanc gélatineux qu'on lave d'abord à l'alcool chaud, puis à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1428 ; Ag, 0gr,0536. Subst., 0gr,1973 ; Ag, 0gr,0738. — Trouvé : Ag 0/0, 37,53 et 37,40. — Calculé pour $C^{14}H^{11}N^4SAg$: Ag 0/0, 28,80. — Calculé pour $C^{14}H^{11}N^4S.Ag.AgNO^3$: Ag 0/0, 39,63.

En ajoutant une parcelle de ce produit à une solution de diphénylamine dans H^2SO^4 concentré, il se fait une coloration bleue intense, ce qui indique la présence de HNO^3 dans le produit.

Les propriétés du corps P. F 206° coïncident avec celles du produit décrit par Busch et Stern v. Ulmer (34) sous le nom *de 4-phényl-5-aniletriazolone-thiol.* Ces auteurs l'ont obtenu par trois procédés différents à partir de la thiocarbanilide et de l'amino-diphénylguanidine. Ce corps a également été préparé par Fromm et Nerz (35) en chauffant la diphényl-hydrazodithiodicarbonamide avec les alcalis ou avec l'hydrate d'hydrazine. Ils lui attribuent la constitution d'un *4-phényl-3-anilido-5-thio-1.2.4-triazol :*

```
              N——N
              ||   ||
  C6H5-NH-C    C-SH
              \  /
               N
               |
              C6H5
```

Pour identifier définitivement mon produit avec celui de Busch et de Fromm j'en ai préparé le *dérivé benzoylé* (d'après Skraup (36), en faisant agir sur 0gr,5 de produit 0gr,7 de NaOH dans 10 cc. d'eau et 2 gr. de chlorure de benzoyle.

Le produit, recristallisé plusieurs fois, forme de beaux cristaux P. F. 184-185°, en concordance avec les indications de Nerz (37), qui signale le P. F. 187°.

Le produit brun et résineux qui se forme à côté du produit P. F. 206° est traité par un peu de chloroforme ; on filtre la petite quantité de cristaux non dissous et on distille le chloroforme. Le résidu résineux est traité à froid par KOH à 20 0/0 ; il se forme une bouillie épaisse, dégageant une odeur d'isonitrile ; en diluant avec de l'eau et en acidifiant par HCl il se forme un précipité blanc, qui fond vers 150°. Une solution alcoolique de ce corps donne avec KOH alcoolique une coloration vert émeraude qui disparait par chauffage et vire au jaune paille ; par refroidissement la coloration primitive réapparaît. Ce corps est insoluble dans l'éther, mais facilement soluble dans le chloroforme, l'acétone et dans l'alcool dilué.

Action de l'ortho-toluidine sur la thiosemicarbazide.

Essai 1. — 5 gr. de thiosemicarbazide et 20 gr. d'o-toluidine sont chauffés à ébullition pendant une heure 1/2. Il se dégage beaucoup

(34) *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 1710.
(35) *Lieb. Ann.*, t. 433, p. 12.
(36) *Monatsch. f. ch.*, 1891, t, 10, p. 390.
(37) *Lieb. Ann.*, t. 433, p. 18.

de H^2S et de NH^3. Le traitement ultérieur du produit était exactement le même que dans les essais avec l'aniline. La solution aqueuse, filtrée à chaud, a déposé 1gr,4 d'une poudre cristalline, colorée en brun ainsi que 3gr,3 d'un produit résineux insoluble dans l'eau. Le produit cristallin est chauffé avec du chloroforme, filtré après refroidissement et lavé avec le même dissolvant. On obtient ainsi 1 gr. d'une poudre microcristalline blanche. Recristallisé dans l'alcool, le produit accuse le P. F. 228-229° ne changeant plus après une nouvelle cristallisation.

Essai 2. — 7 gr. de thiosemicarbazide et 22 gr. d'*o*-toluidine ont donné après 1 heure de chauffage, 1gr,5 de produit cristallin brut (après traitement au chloroforme il en reste 1gr,2) à côté de 3gr,3 de produit résineux et de 13gr,7 de toluidine récupérée. Le produit résineux se dissout dans l'alcool en rouge et donne avec KOH une coloration bleue.

Analyse du produit P. F. 228-229°. — Subst., 0gr,1563; $BaSO^4$, 0gr,1629. Subst., 0gr,1391 ; $BaSO^4$, 0gr,1442. — Trouvé : S 0/0, 14,31 et 14,23.

L'eau-mère aqueuse, provenant de ce produit cristallin, donne avec une solution d'acétate de plomb un précipité jaune; avec $AgNO^3$ on obtient également uu sel insoluble dans les dissolvants usuels.

Action de l'ortho-toluidine sur l'hydrazine-dicarbone-thioamide.

Essai 1. — 10 gr. de thioamide pure et sèche et 25 gr. de *o*-toluidine sont chauffés à ébullition pendant 1 1/2 heure. Les gaz dégagés contenaient beaucoup de H^2S mais très peu de NH^3. Une partie des cristaux formés au cours de la réaction est restée non dissoute dans la toluidide; on décante soigneusement la solution claire et on lave les cristaux sur le filtre avec un peu d'alcool pour éliminer l'amine. On obtient 0gr,5 de ce produit insoluble dans la toluidine. La solution décantée est entraînée comme d'habitude à la vapeur; il passe, à côté de l'amine non combinée, un liquide huileux, qui dépose à la longue de petits cristaux. La solution aqueuse résiduaire, filtrée à chaud, dépose par refroidissement 3gr,5 de produit cristallisé, à côté de 6 gr. de produit résineux. Cette résine se dissout dans l'alcool en rouge et donne avec KOH une coloration bleue verdâtre, qui vire rapidement au vert olive, puis au rouge cerise.

Le produit cristallisé est traité par le chloroforme qui enlève 0gr,5 d'un produit huileux et épais, coloré en brun. Les cristaux lavés au chloroforme, sont recristallisés trois fois dans l'alcool dilué. On obtient ainsi de très beaux cristaux incolores, ayant le même P. F. de 228-229° que le produit obtenu dans l'action de l'*o*-toluidine sur la thiosemicarbazide. L'eau-mère aqueuse, provenant de ces cristaux, donne avec un excès de $AgNO^3$ un précipité jaune (avec une quantité insuffisante de $AgNO^3$ on a un précipité *blanc*). L'essai qualitatif indique la présence de HNO^3 dans ce sel. Le produit est soigneusement lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,2212 ; 0gr,1284. — Trouvé : Ag 0/0, 58,04.

En additionnant cette eau-mère de H^2O^2 à 3 0/0 elle reste tout d'abord limpide; au bout de quelque temps on observe l'apparition d'un trouble et la formation de flocons blancs; ce nouveau produit est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau et le chloroforme. Chauffé avec de l'eau, il fond et se prend par refroidissement en une masse résineuse cassante. Je n'ai pas réussi à en isoler un produit à P. F. constant; sa solution alcoolique donne des précipités blancs gélatineux avec $AgNO^3$, $HgCl^2$ et l'acétate de plomb.

Les essais ultérieurs ont toujours donné le même résultat : on obtient un produit insoluble dans la toluidiue, dont la quantité monte parfois jusqu'à 10 0/0 de la thioamide employée; après l'entraînement de l'excès de l'amine, il se dépose une petite quantité de cristaux entraînés. La durée des essais, qui variait entre 1 et 2 heures ne semble pas avoir d'influence; toutefois eu l'abrégeant à 30 min., le résultat n'est pas satisfaisant et on retrouve la majeure partie des produits non transformés.

Etude du produit P. F. 228-229°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1251$; $BaSO^4$, $0^{gr},1310$. — Trouvé : S 0/0, 14,37.

Ce dosage concorde avec les résultats ci-dessus, faits avec le produit obtenu dans l'action de l'*o*-toluidine sur la thiosemicarbazide.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1318$; CO^2, $0^{gr},2318$; H^2O, $0^{gr},0636$. Subst., $0^{gr},1384$; CO^2, $0^{gr},2428$; H^2O, $0^{gr},0635$. Subst. $0^{gr},1255$; CO^2. $0^{gr},2216$; H^2O, $0^{gr},0562$. Subs., $0^{gr},1343$; CO^2, $0^{gr},2363$; H^2O, $0^{gr},0607$. Subst., $0^{gr},1338$; N, $29^{cc},5$ (19° et 742 mm.). Subst., $0^{gr},1473$; N, $32^{cc},5$ (19° et 750 mm.). Subst., $0^{gr}.1402$; N. $32^{cc},0$ (24° et 745 mm.). — Trouvé : C 0/0, 47,97, 47,84. 48,15 et 47,98; H 0/0, 5.36, 5,10, 4,97 et 5,02; N 0/0, 24,60, 24,91 et 24,94. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^8S^2.2H^2O$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$) : C 0/0, 48,22; H 0/0, 5,36; N 0/0, 25,0; S 0/0, 14,28.

Ce produit, ainsi que son homologue inférieur, est doué de faibles propriétés acides et peut être titré en présence de phénolphtaléine.

Titration. — Subst., $0^{gr},1$ ont employé jusqu'à faible coloration, 2,8. 2,7 et $2^{cc},8$ KOH (titre : 0,0073), ou jusqu'à coloration forte, 3,4 et $3^{cc},4$ KOH, soit 20,44, 19,71 et 20,44 0/0. KOH (coloration faible) ou 24,82 0/0 KOH (coloration forte). — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^8S^2.2H^2O$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$) : 25,0 0/0, KOH.

Etude du produit entraînable par la vapeur d'eau.

Les cristaux provenant de plusieurs essais, sont réunis et recristallisés dans l'alcool dilué : il se dépose de fines aiguilles incolores P. F. 142-143°. En dissolvant ce produit dans H^2SO^4 concentré et en ajoutant un petit cristal de KNO^3 on observe l'apparition d'une coloration violette claire qui devient d'un violet foncé; par repos la couleur vire à l'orangé; ce même virage se fait plus rapidement par addition d'un peu d'eau. La solution alcoolique donne avec le chlorure de platine un précipité floconneux orangé, avec $AuCl^3$ un précipité brun, avec les sels mercureux un précipité brun, avec $AgNO^3$ des flocons bruns noircissant par chauffage. L'acétate de

plomb et $FeCl^3$ ne donnent pas de précipités. Ces réactions qualitatives indiquent le caractère aminé de ce produit.

Analyse. — Subst., 0gr,1096 ; $BaSO^4$, 0gr,1009. Subst., 0gr,1049, $BaSO^4$, 0gr,1012. — Trouvé : S 0/0, 12,64 et 13,24.

Le corps contient également de l'azote. La faible quantité que j'ai obtenue m'a empêché d'en faire une étude plus complète et d'en établir la formule brute.

Etude du produit insoluble dans la toluidine.

Ce produit, qui forme une poudre blanche, est recristallisé deux fois dans l'alcool dilué. Il se dépose sous forme d'une poudre microcristalline qui se décompose brusquement vers 297-300°. Ce corps, ainsi que ses eaux-mères ont une réaction acide au tournesol; il est facilement soluble dans l'eau, insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'acétone et le tétrachlorure de carbone, très difficilement soluble dans l'alcool.

Analyse. — Subst., 0gr,1234 ; $BaSO^4$, 0gr,2464. Subst., 0gr,1798; $BaSO^4$, 0gr,3597. Subst. 0gr,1169 ; CO^2, 0gr,0881 ; H^2O, 0gr,0400. Subst., 0gr,1272 ; CO^2, 0gr,0968 ; H^2O, 0gr,0438. Subst., 0gr,1039; N, 47cc,0 (29° et 742 mm). — Trouvé : C 0/0, 20,55 et 20,75; H 0/0, 3,80 et 3,83; N 0/0, 47,90; S 0/0, 27,41 et 27,46 — Calculé pour $C^4H^8N^8S^2$ (ou $C^2H^4N^4S$) : C 0/0, 20,69 ; H 0/0, 3,45; N 0/0, 48,27 ; S 0/0, 27,59. — Le titrage par KOH en présence de phénolphtaléine a donné : Subst., 0gr,1 employé, 6cc,4 KOH (titre 0,0073) jusqu'à faible coloration, soit 6cc,6 jusqu'à coloration forte. — Trouvé : 46,72 soit 48,18 0/0 KOH. — Calculé pour $C^4H^8N^8S$ (ou $C^2H^4N^4S$) : KOH 0/0, 48,27.

Préparation de sels. — Le sel d'argent a été préparé soit à partir de la solution du sel potassique, provenant du titrage ci-dessus, soit directement à partir du produit acide. En ajoutant à ces solutions chaudes une solution alcoolique d'un excès de $AgNO^3$, on obtient un précipité gélatineux jaune paille, très difficile à filtrer et à laver. Le produit soigneusement lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther, forme après dessiccation une masse ayant l'aspect de la corne. Il donne avec la diphénylamine une réaction intense de HNO^3.

Analyse du sel obtenu par double échange à partir du sel de K. — Subst., 0gr,1825 ; Ag, 0gr,1102. Subst., 0gr,1087; Ag, 0gr,0657. — Trouvé : Ag 0/0, 60,38 et 60,44.

Analyse du sel obtenu directement. — Subst., 0gr,1974 ; Ag, 0gr,1204. Subst., 0gr,2440; Ag, 0gr,1500. — Trouvé : Ag 0/0, 60,99 et 61,47. — Calculé pour $C^4H^7N^8S^2Ag.3AgNO^3$: Ag 0/0, 56,48. — Calculé pour $C^4H^6N^8S^2Ag^2.8AgNO^3$ (ou $C^2H^3N^4.SAg.4AgNO^3$) : Ag 0/0, 59,80. — Calculé pour $C^4H^6N^8S^2Ag.2AgNO^3$ (ou $C^2H^3N^4SAg.AgNO^3$) : Ag 0/0, 54,86.

En ajoutant à une solution chaude du sel potassique une solution alcoolique chaude d'acétate de plomb, on obtient un précipité jaune, insoluble dans les dissolvants usuels. Ce sel a été purifié par lavage à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1362; $PbSO^4$, 0gr,1147. Subst., 0gr,1003; $PbSO^4$, 0gr,0838. — Trouvé : Pb 0/0, 57,52 et 57,07. — Calculé pour $(C^4H^6S^2N^8)^2Pb^2$ (ou $C^2H^2N^4S.Pb$ (Pb 0/0, 47,36. — Calculé pour $(C^4H^6N^8S^2)^2Pb^2PbO$ (ou $(C^2H^3N^4S)^4Pb^2PbO$) : 56,63.

Le sel de mercure s'obtient en faisant agir sur une solution alcoolique du produit une solution de $HgCl^2$ dans le même solvant. Ce sel forme un précipité blanc floconneux qu'on lave soigneusement à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1714; HgCl, 0gr,0908. Subst., 0gr,1609; AgCl, 0gr,0579. — Trouvé : Hg 0/0, 44,99; Cl 0/0, 8,90. — Calculé pour $C^4H^6N^6S^2.Hg^2Cl^2$ (ou $C^2H^3N^3S.HgCl$) : Hg 0/0, 43,02; Cl 0/0, 7,61.

Ce sel est insoluble dans les dissolvants usuels.

Etude de l'eau-mère aqueuse obtenue après l'élimination du produit P. F. 228-229°.

J'ai déjà signalé ci-dessus que cette eau-mère forme un liquide transparent qui devient trouble à la longue, qui donne des précipités avec $AgNO^3$ et avec l'acétate de plomb, et qui réagit avec H^2O^2 à 3 0/0 avec formation d'un corps nouveau.

Pour élucider la nature des produits contenus dans cette solution j'en ai entrepris une étude plus détaillée.

La solution, provenant d'un essai fait sur 20 gr. d'hydrazodicarbone-thioamide et 50 gr. d'*o*-toluidine, est évaporée à sec dans une capsule au bain-marie. On obtient 6gr,5 de résidu formé d'une masse résineuse transparente. Ce résidu est traité à chaud par de l'acétone; les cristaux déposés sont filtrés après refroidissement. L'acétone est distillée et laisse une masse épaisse. Pour éliminer le mieux possible le produit cristallisé, ce résidu est traité encore deux fois par l'acétone. On obtient finalement 5gr,2 de produit huileux et 1gr,2 de cristaux.

Le produit solide qui possède une réaction acide au tournesol, est facilement soluble dans l'eau et difficilement dans l'alcool. La solution aqueuse donne avec AgNO et $HgCl^2$ des précipités blancs floconneux; avec l'acétate de plomb on a un précipité jaune; les sels mercureux donnent un précipité gris; H^2O^2 n'a pas d'action. Tous les sels ci-dessus sont insolubles à chaud et ressemblent aux sels du produit P. F. 297-300° décrits ci-dessus. Ce produit, recristallisé forme de très petits cristaux qui brunissent par chauffage mais ne fondent pas jusqu'à 370°.

Analyse. — Subst., 0gr,1007; $BaSO^4$, 0gr,2010. Subst., 0gr,1241; $BaSO^4$, 0gr,2412. Subst., 0gr,1195; CO^2, 0gr,0913; HO^2, 0gr,0435. Subst., 0gr,0865; CO^2, 0gr,0649; H^2O, 0gr,037. — Trouvé : C 0/0, 20,84 et 20,46; H 0/0, 4,04 et 4,20; S 0/0, 27,40 et 26,68.

Ces résultats concordent avec la formule $C^4H^6N^6S^2$ (ou $C^2H^3N^3S$) établie ci-dessus pour le produit P. F. 297-300°. Le nouveau corps est donc un isomère du précédent.

En ce qui concerne le produit liquide soluble dans l'acétone, il est insoluble dans le chloroforme et CCl^4; par contre il se dissout assez facilement dans l'alcool, et assez peu dans l'eau. La solution aqueuse, additionnée de H^2O^2 à 3 0/0 devient rapidement trouble et dépose des flocons blancs. Cet essai démontre que la réaction avec H^2O^2 qu'on observe avec la solution entraînée par la vapeur es due à la présence de ce corps liquide. La solution alcoolique

donne les réactions suivantes : $AgNO^3$ donne un précipité blanc, jaunissant légèrement par chauffage ; $HgCl^2$, un précipité caséeux ; les sels mercureux, un précipité brun ; $PtCl^4$, un précipité orangé, soluble à chaud ; $FeCl^3$, des flocons bruns ; par chauffage, toute la solution se colore en brun. Le produit peut être titré par KOH en présence de phénolphtaléine.

En additionnant une solution alcoolique chaude de ce produit d'une solution alcoolique de $AgNO^3$ on obtient un sel coloré en jaune sale, insoluble dans les dissolvants usuels, qu'on purifie par lavage à l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1584 ; Ag, 0gr,0880. Subst., 0gr,1588 ; Ag, 0gr,0874 — Trouvé : Ag 0/0, 55,55 et 55,03.

La coloration bleue, obtenue avec la diphénylamine et H^2SO^4 démontre la présence de HNO^3 dans ce sel.

Le sel de plomb, préparé d'une manière analogue, forme un précipité jaune qu'on lave soigneusement à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,1908 ; $PbSO^4$, 0gr,1438. Subst., 0gr,1598 ; $PbSO^4$, 0gr,1200. — Trouvé : Pb 0/0, 51,48 et 51,29.

Le sel de mercure préparé d'une manière analogue aux sels précédents, forme des flocons blancs.

Analyse. — Subst., 0gr,2278 ; HgCl, 0gr,1131. — Trouvé : Hg 0/0, 42.17.

Bien que la formule globale de ce produit n'ait pas pu être établie définitivement, les caractères de ses sels et les résultats de leur analyse montrent nettement la proche parenté de ce corps avec le produit P. F. 297-300° décrit ci-dessus.

Étude du produit résineux, insoluble dans l'eau, formé à côté du produit cristallisé P. F. 228-229°.

18 gr. de produit résineux, provenant de trois essais, sont dissous dans un peu de chloroforme chaud. Les cristaux insolubles sont filtrés et lavés avec du chloroforme froid (env. 2gr,1). Après deux cristallisations dans l'acétone on obtient des prismes incolores P. F. 228°,5-229°, identiques au produit décrit ci-dessus.

Étude des eaux-mères provenant de la cristallisation du produit P. F. 228-229°.

Les eaux-mères alcooliques, provenant de plusieurs essais donnent, par évaporation, des cristaux imprégnés d'huile. En reprenant cette masse par un peu de chloroforme on arrive à enlever la majeure partie de la résine (cette résine ne donne aucune coloration avec KOH alcoolique). Le résidu cristallin est recristallisé deux fois dans l'acétone ; ou obtient ainsi une très faible quantité de petits cristaux blancs P. F. 269-270° (décomp.). Ce corps contient C, H, N et S et donne des précipités avec $AgNO^3$ (jaune), avec $HgCl^2$ et l'acétate de plomb (flocons blancs), avec $AuCl^3$ (brun

violacé) et avec l'acide picrique concentré (petits cristaux jaunes). Ce corps peut être titré par KOH avec la phénolphtaléine.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0585$; $BaSO^4$, $0^{gr},0669$. — Trouvé : S 0/0, 15,70.

Le faible rendement n'a pas permis d'établir la formule de ce composé.

Action de l'ortho-toluidine sur la monophényl-hydrazine-dicarbone-thioamide.

6 gr. de thioamide (P. F. 169-170°) et 18 gr. d'*o*-toluidine sont chauffés à ébullition pendant 2 heures ; les cristaux se dissolvent rapidement et on obtient une solution jaune claire. Les gaz dégagés sont formés surtout de H^2S ; au début il se dégage aussi un peu de NH^3. Le produit obtenu est soumis au même traitement que dans les cas précédents.

La solution aqueuse a déposé $1^{gr},9$ de produit cristallisé brut (après le traitement au chloroforme il en reste $1^{gr},5$) et env. 2 gr. d'un produit résineux jaune clair. Ce dernier se dissout dans l'alcool en rouge et donne avec KOH une coloration bleue intense, qui vire par chauffage au jaune ; par refroidissement la coloration bleue réapparaît. Au bout de 24 heures de repos la solution devient rouge puis, peu à peu, jaune paille. Le produit cristallisé est recristallisé deux fois dans l'alcool dilué et forme des cristaux incolores qui suintent vers 218° et qui fondent à 219-220°. La masse fondue cristallise par refroidissement et fond de nouveau à la même température. On retrouve $15^{gr},5$ d'amine non combinée ; après l'élimination de cette dernière, on distille encore env. 1 litre d'une solution trouble, douée d'une odeur spéciale, et qui dépose une petite quantité de cristaux qui fondent, après une cristallisation dans l'alcool, à 149-150° ; la masse fondue cristallise par refroidissement et fond alors vers 145-146°.

L'eau-mère aqueuse restée après élimination du produit cristallisé, est évaporée à sec dans une capsule au bain-marie. Il reste $1^{gr},3$ d'une huile transparente et épaisse entièrement soluble dans l'acétone ; on n'obtient que des traces d'un produit cristallisé insoluble ; ce corps cristallisé donne en solution alcoolique, des précipités avec $AgNO^3$ et l'acétate de plomb.

Les essais ultérieurs ont toujours donné le même résultat. Ce n'est que dans un seul cas que j'ai observé au cours de chauffage (après 1 h. 1/2 de chauffage) la formation d'une petite quantité de cristaux ; ces cristaux ont été filtrés et lavés avec un peu d'alcool.

Étude du produit P. F. 219-220°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1281$; $BaSO^4$, $0^{gr},1874$. Subst., $0^{gr},1280$; $BaSO^4$, $0^{gr},1857$. Subst., $0^{gr},1231$; $BaSO^4$, $0^{gr},1842$. Subst., $0^{gr},1342$; CO^2, $0^{gr},2318$; H^2O, $0^{gr},0622$. Subst., $0^{gr},1358$; CO^2 $0^{gr},2347$; H^2O, $0^{gr},0592$. Subst., $0^{gr},1210$; CO^2, $0^{gr},2116$; H^2O $0^{gr},0561$. Subst., $0^{gr},1244$; CO^2, $0^{gr},2146$; H^2O, $0^{gr},0514$. Subst., $0^{gr},1228$; N, $27^{cc},8$ (16° et 737 mm.). — Trouvé : C 0/0, 47,10, 47,13, 47,68 et 47,04 ; H 0/0, 5,15, 4,84, 5,15 et 4,59 ; N 0/0, 25,44 ; S 0/0, 14,72, 14,55 et 14,96. — Calculé pour $C^{17}H^{22}N^8S^2O^2$ (ou $C^{17}H^{18}N^8S^2.2H^2O$) : C 0/0, 47,00 ; H 0/0, 5,07 ; N 0/0, 25,80 ; S 0/0, 14,75.

Titrage par KOH titre = 0,0073 avec la phénolphtaléine. — Subst.,

0gr,10 ; employé 3cc,0 KOH jusqu'à coloration faible, soit 3cc,5 jusqu'à coloration forte. — Trouvé : 0/0, 21.90 (soit 0/0, 25,55) KOH. — Calculé pour $C^{17}H^{22}N^{6}S^{2}O^{2}$ (ou $C^{17}H^{18}N^{6}S^{2}.2H^{2}O$) : KOH 0/0, 25,80.

Étude du produit liquide soluble dans l'eau et du produit cristallisé insoluble dans l'o-toluidine.

Le produit liquide, soluble dans l'eau, dont l'obtention a été décrite ci-dessus, donne avec H^2O^2 à 3 0/0 un fort trouble qui se transforme en flocons blancs.

En ajoutant à la solution alcoolique bouillante de ce produit un excès de $AgNO^3$ alcoolique, on obtient un précipité coloré en jaune brun, qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Analyse. — Subst., 0gr,2138; Ag, 0gr,1060. — Trouvé : Ag 0/0, 49,58.

Le produit cristallisé, insoluble dans la toluidine, obtenu dans l'un des essais, a été recristallisé dans l'alcool dilué. On obtient de petits cristaux qui se décomposent brusquement à 300° et en même temps que le produit analogue, obtenu dans l'action de l'*o*-toluidine sur l'hydrazine-dicarbone-thioamide. Ce produit donne des précipités avec des solutions de $AgNO^3$, de $HgCl^2$, d'acétate de plomb et de sels mercureux. Le sel d'argent coloré en jaune brun a donné à l'analyse le résultat suivant : Subst. 0gr,1331 ; Ag, 0gr,0809. Trouvé : Ag 0/0, 60,64.

Analyse du produit P. F. 300° recristallisé. — Subst., 0gr,1306; $BaSO^4$, 0gr,2655. — Trouvé : S 0/0, 27,91.

Les propriétés de ce corps insoluble dans l'*o*-toluidine coïncident donc avec celles du produit analogue, obtenu ci-dessus dans l'action de la même amine sur l'hydrazine-dicarbone-thioamide.

Étude du produit P. F. 149-150°

Ce produit, entraîné à la vapeur donne, en solution alcoolique, des précipités bruns avec $AgNO^3$ et les sels mercureux; avec $AnCl^3$ on obtient des flocons orangés, brunissant par chauffage ; avec $HgCl^2$ on a des flocons blancs; l'acétate de plomb ainsi que $FeCl^3$ ne donnent pas de précipités. L'acide picrique aqueux donne après repos, un peu de cristaux jaunes.

Toutes ces réactions indiquent le caractère amidé du produit en l'absence d'un groupement mercaptan. Ce produit se dissout incolore dans H^2SO^4 concentré; l'addition de quelques cristaux de de KNO^3 provoque l'apparition d'une coloration violette intense, qui vire peu à peu au mauve, puis à l'orangé. La coloration violette disparaît par addition d'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,0532; $BaSO^4$, 0gr,0508. — Trouvé : S 0/0, 13,11.

Action de la méta-toluidine sur la thiosemicarbazide.

Un mélange de 5 gr. de thiosemicarbazide et 16 gr. de *m*-toluidine (Eb. = 197-198°) est chauffé à ébullition pendant 1 h. 1/2; il se dégage H^2S et NH^3 ; la thiosemicarbazide se dissout entièrement.

Le traitement ultérieur est le même que dans les essais précédents. On récupère env. 10 gr. de toluidine. La solution aqueuse dépose 1^{gr},3 de produit cristallisé et env. 4 gr. de résine cassante. La solution alcoolique de ce dernier se colore en vert par addition de KOH. La coloration vire rapidement au rouge rubis. Par chauffage la solution devient jaune clair.

Le produit cristallin, recristallisé dans l'alcool dilué, fond à 259-260°. Le produit P. F. 234-236° mentionné dans ma note préliminaire (38) n'a été obtenu qu'une seule fois; dans tous les essais suivants je n'ai pu l'obtenir de nouveau. Il est plus riche en soufre que le produit P. F. 259-260°.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1635; $BaSO^4$, 0^{gr},1896. Subst., 0^{gr},1124; $BaSO^4$, 0^{gr},1322. — Trouvé : S 0/0, 15,92 et 16,15.

On ne peut rien dire sur la constitution de ce produit.

Action de la m-toluidine sur l'hydrazo-dicarbone-thioamide.

10 gr. de thioamide et 20 gr. de *m*-toluidine sont chauffés à ébullition pendant 1 h. 1/2. Après le traitement usuel on a isolé 10 gr. d'amine non combiné, 3^{gr},1 de produit cristallisé brut et 8^{gr},9 de résine cassante. En traitant cette dernière par le chloroforme on a pu isoler encore un peu de produit cristallisé. P. F. 259-260°. Une faible quantité de produit reste insoluble dans la toluidine ; ce corps, lavé à l'alcool, se décompose brusquement à 300° et donne avec $AgNO^3$, $HgCl^2$ et l'acétate de plomb des précipités semblables à ceux obtenus avec le produit P. F. 297-300° décrit ci-dessus. Ce même produit a pu être isolé de l'eau-mère aqueuse restée après l'entraînement. Le produit cristallisé fond, après cristallisation dans l'alcool aqueux, à 259-260° en même temps que le produit obtenu avec la thiosemicarbazide.

Dans un autre essai, 5 gr. de thioamide et 16 gr. de *m*-toluidine ont été chauffés pendant 2 heures. Après le traitement usuel on a isolé : 8^{gr},5 de toluidine récupérée, 1^{gr},4 de produit cristallisé (lavé au chloroforme) et 4^{gr},7 de résine.

L'eau-mère aqueuse provenant de ces produits est évaporée à sec au bain-marie et laisse 1^{gr},5 de résidu qui donne, par traitement à l'acétone 0^{gr},4 de produit cristallin et 1^{gr},1 de résine. Le produit résineux traité en solution alcoolique, par $AgNO^3$, donne un précipité jaune, qu'on purifie par lavage à l'eau chaude et à l'alcool.

Analyse — Subst., 0^{gr},1879; Ag, 0^{gr},0969. Subst., 0^{gr},2090; Ag, 0^{gr},1072. — Trouvé : Ag 0/0, 51,57 et 51,29.

Ce sel donne avec la diphénylamine la réaction de HNO^3.

Le produit cristallin, recristallisé dans l'alcool dilué, se décompose brusquement à 297-298° ; l'eau-mère provenant de la cristallisation de ce corps, donne avec $AgNO^3$ un précipité jaune paille.

Analyse du produit P. décomp. 297-298°. — Subst., 0^{gr},0887; $BaSO^4$, 0^{gr},1749. — Trouvé : S 0/0, 27,09.

Analyse du sel d'argent. — 0^{gr},1526; Ag, 0^{gr},0910. Subst., 0^{gr},1923; Ag, 0^{gr},1152. — Trouvé : Ag 0/0, 59,63 et 59,90.

(38) MAZOURKEWITCH, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 723.

L'analyse de ce corps, ainsi que de son sel d'argent indiquent, par conséquent, la présence d'un corps $C^4H^8N^8S^2$ (ou $C^2H^4N^4S$).

Étude du produit P. F. 259-260°.

Analyses. — Subst., 0gr,1220; $BaSO^4$, 0gr,1296. Subst., 0gr,1248; CO^2, 0gr,2193; H^2O, 0gr,0590. Subst., 0gr,1249; CO^2, 0gr,2194; H^2O, 0gr,0550. Subst., 0gr,1336, CO^2, 0gr,2332; H^2O, 0gr,0683. Subst., 0gr,1208; N, 26cc,5 (14° et 732 mm.). — Trouvé: C 0/0, 47.92, 47,90 et 47,60; H 0/0, 5,25, 4,89 et 5,68; N 0/0, 24,72; S 0/0, 14,58. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^8S^2.2H^2O$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$): C 0/0, 48,21; H 0/0, 5.35; N 0/0, 25,00; S 0/0, 14,28.

Titrage. — Subst., 0gr,10 out employé 3cc,0 KOH (titre = 0,0073) jusqu'à faible coloration, soit 3cc,4 jusqu'à forte coloration. — Trouvé : KOH 0/0, 21,90 (soit 24,82 0/0). — Calculé pour $C^{18}H^{24}N^8S^2O^2$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$): KOH 0/0, 25,0.

Action de la para-toluidine sur la thiosemicarbazide.

6 gr. de thiosemicarbazide et 20 gr. de *p*-toluidine sont chauffés à ébullition pendant 1 h. 1/2. En soumettant le produit au même traitement que dans les essais précédents, on a isolé 1gr,3 de produit cristallin brut (après traitement au chloroforme il en reste 1gr,1), à côté d'une résine brune qui donne, par traitement au chloroforme, une petite quantité de cristaux. En faisant cristalliser ce dernier dans l'alcool dilué, on obtient des cristaux incolores P. F. 272-273° (décomp.). La solution alcoolique du produit résineux se colore par addition de KOH en rouge cerise; cette coloration disparaît par chauffage, mais revient par refroidissement.

Action de la para-toluidine sur l'hydrazine-dicarbone-thioamide.

5 gr. de thioamide et 15 gr. de *p*-toluidine sont chauffés à l'ébullition pendant 2 heures; on obtient ainsi une solution limpide. En entraînant ce produit par la vapeur d'eau, on obtient, après le départ de la toluidine, un liquide trouble qui dépose une très faible quantité de cristaux incolores P. F. 170-172°.

La solution aqueuse non entraînable dépose 1gr,9 d'un produit cristallin (après le traitement au chloroforme 1gr,7) et 5gr,7 d'un produit huileux jaune clair.

Le produit cristallisé fond, après purification, à 272-273° et est identique au produit formé dans l'action de la *p*-toluidine sur la thiosemicarbazide.

Le produit P. F. 170-172° contient N et S; sa solution dans H^2SO^4 concentré se colore, par addition de KNO^3 en rouge cerise intense; par chauffage cette coloration vire à l'orangé. L'eau-mère aqueuse, restée après l'élimination du produit cristallin P. F. 272-273°, est évaporée à sec au bain-marie. On obtient ainsi une masse cristalline, imprégnée d'huile; en la traitant par l'acétone on obtient 0gr,5 d'un produit cristallin, insoluble dans ce dissolvant, à côté de 0gr,5 d'une huile transparente colorée en brun. Le produit cristallin se décompose à 297-298°, comme le produit obtenu dans la réaction analogue faite avec l'aniline. Il mérite d'être signalé que dans l'un

des essais ce produit cristallin ne fondait pas jusqu'à 370°. Dans un autre cas, où ce produit fut isolé du résidu d'une solution lentement évaporée à l'air libre, la majeure partie des cristaux ne fondait pas encore à 370°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1160$; $BaSO^4$, $0^{gr},2240$. — Trouvé : S 0/0, 26,51.

Le sel d'argent, coloré en jaune a donné les résultats suivants :

Analyse. — Subst., $0^{gr},2079$; Ag, $0^{gr},1271$. Subst., $0^{gr},1000$; Ag, $0^{gr},0618$. — Trouvé : Ag 0/0, 61,13 et 61,80. — Calculé pour $C^4H^6N^8S^2Ag^2.8AgNO^3$ Ag 0/0, 59,80.

Le produit huileux, soluble dans l'acétone, a donné avec un excès de $AgNO^3$ un sel jaune paille, purifié par lavage à l'eau et à l'alcool.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1880$; Ag, $0^{gr},0954$. — Trouvé : Ag 0/0, 50,74.

Étude du produit P. F. 272-273°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1545$; $BaSO^4$, $0^{gr},1730$. Subst., $0^{gr},1545$; $BaSO^4$, $0^{gr},1738$. Subst., $0^{gr},1360$; CO^2, $0^{gr},2620$; H^2O, $0^{gr},0622$. Subst., $0^{gr},1110$; CO^2, $0^{gr},2144$; H^2O, $0^{gr},0470$. Subst. $0^{gr},1178$; N, $28^{cc},5$ (21° et 750 mm.). — Trouvé : C 0/0, 52,53 et 52,67; H 0/0, 5,08 et 4,70; N 0/0, 27,04; S 0/0, 15,37 et 15,44. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^8S^2$ (ou $C^9H^{10}N^4S$) : C 0/0, 52,43; H 0/0, 4,85; N 0/0, 27,08; S 0/0, 15,53.

$0^{g},4$ de ce produit, traités en solution alcoolique chaude par $0^{gr},8$ de $AgNO^3$ donnent un précipité jaune gélatineux presque impossible à filtrer, qu'on lave par décantation à l'eau chaude et à l'alcool. Le sel desséché forme une masse ayant l'aspect de la colophane et donnant avec la diphénylamine et H^2SO^4 une coloration bleue intense.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1580$; Ag, $0^{gr},0638$. — Trouvé : Ag 0/0, 40,38. — Calculé pour $C^{18}H^{18}N^8S^2Ag^2.AgNO^3$ (ou $(C^9H^9N^4SAg)^2.AgNO^3$) : Ag 0/0, 40,70.

Titrage. — $0^{gr},1$ de subst. ont employé $2^{cc},9$ de KOH (coloration faible) soit $3^{cc},6$ (coloration forte). titre de KOH = 0,0078. — Trouvé : 21,17 0/0 KOH (soit 26,28 0/0. — Calculé pour $C^{18}H^{20}N^8S^2$ (ou $C^9H^{10}N^4S$) : 27,18 0/0 KOH.

Action de la benzylamine sur la thiosemicarbazide.

5 gr. de thiosemicarbazide et 15 gr. de benzylamine sont chauffés 1 h. 1/2 à ébullition; ici, comme dans les autres expériences, on observe un dégagement de NH^3 et de H^2S. L'excès de benzylamine est entraîné à la vapeur et le liquide résiduaire, fortement alcalin, est rapidement filtré à chaud. Par refroidissement cette solution devient trouble mais ne dépose pas de cristaux ; en acidifiant avec HCl il se dépose une très petite quantité de cristaux blancs qu'on purifie par traitement au chloroforme qui enlève une matière résineuse. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient de petits prismes transparents P. F. 164-168°. En répétant cet essai je n'ai plus pu retrouver ce produit.

Le produit résineux resté dans le ballon est repris par le chloroforme ; en évaporant ce dernier on obtient une masse amorphe

parsemée de cristaux. Cette masse, desséchée dans le vide, est reprise par le benzène chaud; par refroidissement il se dépose de petits cristaux. R[t] 1gr,7 de produit brut. Ce produit, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool avec du noir animal, forme des paillettes incolores P. F. 146-147°.

Analyse. — Subst., 0gr,1487; $BaSO^4$, 0gr,1343. Subst., 0gr,1541; $BaSO^4$, 0gr,1393. — Trouvé : S 0/0, 12,40 et 12,42. — Calculé pour $C^{15}H^{16}N^2S$: S 0/0, 12,50.

D'après le P. F. et le résultat de l'analyse, ce produit n'est donc autre chose que la dibenzyl-thiourée pour laquelle on signale (39), le P. F. de 148°.

Analyse du produit P. F. 161-162°.

Analyse. — Subst., 0gr,0352; $BaSO^4$, 0gr,0525. — Trouvé : S 0/0, 20,47.

Le manque de données nécessaires rend impossible l'établissement de la formule de ce composé. Toutefois, quelques indications me font penser que nous avons affaire à un dérivé du triazol.

Remarques générales.

Les corps cristallins qui sont les produits principaux formés dans l'action des amines sur la thiosemicarbazide et sur ses dérivés, décolorent le brome en solution dans l'acide acétique ou dans l'alcool méthylique; avec un excès de brome la solution devient trouble et dépose par repos une masse résineuse. En additionnant une solution de ces corps dans l'alcool méthylique d'une solution iodo-iodurée, on observe également une décoloration. Les solutions de ces produits dans Na^2CO^3 décolorent le permanganate instantanément et à froid, avec formation d'un dépôt de MnO^2. En chauffant fortement un mélange de ces produits avec Na^2CO^3 et Na^2O^2 (ou avec NaOH sèche) on observe un dégagement abondant d'isonitrile, reconnaissable à son odeur.

Au cours du chauffage des amines avec la thiosemicarbazide il se dépose dans le tube réfrigérant des cristaux imprégnés de sulfure d'ammonium. En traitant cette masse par l'eau, il se forme une solution jaune, douée d'une odeur de sulfure d'ammonium. Par repos à l'air cette odeur disparait rapidement et la solution se décolore et dépose du soufre. Cette solution donne avec $AgNO^3$ à froid un précipité jaune, brunissant rapidement; avec $FeCl^3$ elle se colore d'abord en brun, pour s'éclaircir ensuite L'addition de sels mercureux donne aussitôt un précipité brun. L'addition de HCl ou de H^2SO^4 provoque la formation d'un dépôt de soufre; en chauffant il se dégage abondamment SO^2. En chauffant cette solution avec un alcali. il se dégage NH^3. Ces solutions déposent parfois, par repos, une petite quantité d'un corps cristallin P. F. 136-140°. Toutes ces réactions montrent la présence d'hyposulfite et de sulfate d'ammonium (P. F. 140°). Les gaz dégagés au cours de la réaction, contiennent donc, à côté de NH^3 et de H^2S, aussi de l'SO^2.

(39) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2725.

Conclusions.

Les données expérimentales exposées ci-dessus permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Dans l'action des amines aromatiques avec la thiosemicarbazide il y a tout d'abord formation d'hydrazine-dicarbone-thioamide, qui donne ensuite naissance à des composés hétérocycliques.

2° Les caractères généraux de ces composés cycliques, ainsi qne les résultats des analyses montrent qu'à quelques rares exceptions près, les corps ne peuvent pas être considérés comme des dérivés dn diazol ou du trlazol.

3° La présence parmi les produits des réactions de petites quantités d'un produit P. F. 297-300° donne lieu à la supposition que ces réactions se font d'après le type *III* (v. introduction). Deux molécules d'hydrazine-dicarbone-thioamide donnent, par élimination de 2 mol. de H^2S un dérivé tétrazinique, à savoir la *3.6-diamino-1.4-dithiocarbamido-1.2.4.5-tétrazine* ponr leqnel on signale justement le P. F. de 297-300°. Dans la deuxième phase de la réaction ce corps réagit avec deux molécules d'amine aromatique; il y a départ de deux mol. de NH^3 et remplacement de 2 H par deux restes de l'amine. Comme dans la formule de constitution ci-dessus nous avons deux genres d'hydrogènes à fonctions différentes ; ce remplacement peut, théoriquement, se faire de deux manières. La substitution la plus probable est celle qui se ferait dans les groupements thiocarbamidiques, étant donné que leurs hydrogènes sont généralement plus mobiles. La réaction doit, par conséquent, conduire à des dérivés *disubstitués de la tétrazine*, doués d'un caractère acide. Les propriétés basiques dues aux groupements NH^2 doivent, en effet, être annulées du fait de l'influence contraire exercée par les radicaux aromatiques et les groupes CS. Les essais de titrage montrent, en effet, que ces produits ne contiennent que deux hydrogènes remplaçables par les métaux (40). Ces corps pourront probablement être obtenus par l'action des amines sur les hydrazodicarbone-thioamides monosubstituées. L'essai fait avec la monophénylhydrazine-dicarbone-thioamide et l'aniline montre qu'en effet il en est ainsi. La réaction analogue, faite avec l'*o*-toluidine, est toutefois plus difficile à interpréter : dans ce cas il faudrait admettre le remplacement d'un groupe phényle par un groupe tolyle. Tous les produits de cette série (à l'exception du corps P. F. 297-300° et du produit de l'action de la para-toluidine avec l'hydrazodicarbone-thioamide) contiennent toujours dans leur molécule deux mol. d'eau (41).

4° Il se forme, à côté des produits cristallisés ci-dessus, des

(40) Ce caractère concorde avec celui des thioamides phénylées. V. Meyer-Jacobson, *Lehrb. d. org. Ch.*, 1923, t. **2**, p. 191.

(41) *Remarque.* — Au moment où ce mémoire allait être imprimé, la suite de mes recherches sur les composés obtenus montra certaines irrégularités dans les § 1° et 3° de mes conclusions (affirmation de la seconde hypothèse, mentionnée dans l'introduction, du type III de réaction). Les compléments et explications sur ce point seront donnés dans un mémoire ultérieur.

quantités notables de produits résineux. A en juger d'après les caractères de leurs sels, ces produits doivent être très voisins des produits cristallisés. Leur étude plus détaillée reste encore à faire. Ils sont caractérisés par des réactions colorées qu'ils donnent avec les alcalis alcooliques.

5° On a pu mettre en évidence la formation d'un isomère du corps P. F. 297-300°, isomère infusible à 370° et donnant des sels tout à fait semblables à ceux du corps P. F. 297-300°. Quelques observations permettent de conclure que le produit P. F. 297-300° se transforme assez facilement en isomère infusible. Toutefois, les conditions précises de cette isomérisation, qui se fait peut-être sous l'action de la chaleur, n'ont pas encore été établies.

6° Aussi bien que les produits cristallisés, les produits résineux possèdent la propriété caractéristique de donner des sels d'argent complexes, contenant un nombre de molécules de $AgNO^3$ variable suivant la constitution du produit et les conditions de la préparation du sel. Ces molécules de $AgNO^3$ sont fixées sur le sel neutre, formé par remplacement de l'hydrogène par Ag. Presque tous ces sels sont colorés en jaunes et sont isolubles dans les dissolvants usuels.

7° Il se forme, au cours de ces réactions, aussi des dérivés du diazol et du triazol. La formation de ces corps s'interprète par le schéma II (introduction) c'est-à-dire par simple cyclisation d'une seule molécule du di-dérivé de l'hydrazodicarbone-thioamide.

8° L'action d'une amine de la série grasse-aromatique (benzylamine) sur la thiosemicarbazide a donné, comme produit principal, la dibenzylthiourée symétrique, formée d'après le schéma du type I.

9° On trouve, à côté de ces produits principaux, aussi quelques sous-produits de caractère aminé, sur la constitution desquels il est pour le moment impossible de se prononcer.

La présente étude étant loin d'être complète, je me propose de la poursuivre, dans la mesure où le permettent les conditions difficiles dans lesquelles nous sommes obligés de travailler.

Kieff, Institut de l'Instruction Publique,
Laboratoire de Chimie organique.
1er septembre 1926.

N° 61. — Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone. Sur les acides benzylphényléthylsucciniques ; par M. J. BOUGAULT.

(15.3.1927.)

Dans un mémoire précédent (1) et une note rectificative insérée au procès-verbal de la séance du 14 mai 1926, j'ai montré que l'acide amidé (I), issu de l'action de la soude sur l'amide phényl-α-

(I)
$C^6H^5-CH^2-CH^2-COH-CO^2H$
|
O
|
$C^6H^5-CH^2-CH^2-COH-CO-NH^2$

(II)
$C^6H^5-CH^2-CH-CO^2H$
|
$C^6H^5-CH^2-CH^2-CH-CO^2H$

(1) *Bull. Soc. chim.* 1925 (4), t. 37, p. 1420 à 1436.

oxycrotonique $C^6H^5.CH=CH.CHOH.CO.NH^2$, conduit par une série de réactions, à un acide, fondant à 170°, auquel j'ai été conduit à attribuer la formule d'un acide benzylphényléthylsuccinique (II). J'ai annoncé en outre avoir réalisé la synthèse de cet acide.

I. — Voici la série des transformations qui m'ont conduit à ce résultat :

Le point de départ de cette synthèse a été l'aldéhyde cinnamique qui, condensée avec l'acide malonique, fournit l'acide cinnamylidène-malonique :

$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CH=C(CO^2H)^2$$

Celui-ci, hydrogéné par l'amalgame de sodium, donne l'acide hydrocinnamylidène-malonique $\beta.\gamma$, qui, par chauffage avec la soude, s'isomérise en acide hydrocinnamylidène-malonique $\alpha.\beta$.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH=CH\text{-}CH(CO^2H)^2 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH=C(CO^2H)^2$$

Prenant ce dernier à l'état d'éther méthylique et le chauffant en solution alcoolique avec le cyanure de sodium, on obtient un nitrile-acide éthérifié par l'alcool méthylique :

$$\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3\end{array}$$

et par saponification, l'acide phényléthylsuccinique, composé déjà décrit (2), fondant à 136°.

L'éther méthylique de l'acide phényléthylsuccinique a été ensuite condensé, suivant la méthode de Claisen, avec l'aldéhyde benzoïque, en opérant dans l'éther anhydre et en présence de sodium. Par saponification du produit de la réaction, j'ai obtenu l'acide benzalphényléthylsuccinique :

$$\begin{array}{r}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H\\ |\quad\quad\quad\\ C^6H^5\text{-}CH=C\text{-}CO^2H\end{array}$$

Cet acide nouveau fond à 163° (3). Il donne un anhydride fondant à 100°, régénérant par hydratation l'acide primitif.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium, en saturant la double liaison, conduit à un acide benzylphényléthylsuccinique fondant à 170°, et qui s'identifie avec l'acide provenant de l'acide-amide complexe (I).

II. — L'acide benzylphényléthylsuccinique :

$$\begin{array}{r}C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H\\ |\quad\quad\quad\\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H\end{array}$$

fondant à 170° donne, par action ménagée de l'anhydride acétique,

(2) *Lieb. Ann.*, 1899, t. 306, p. 257.

(3) J'avais d'abord indiqué 161° dans une note aux *C. R. de l'Acad. des Sciences*, 1925, t. 181, p. 248.

un anhydride fondant à 78° ; celui-ci régénère par hydratation, l'acide dont il provient. Mais une action très prolongée de l'anhydride acétique le convertit en un autre anhydride fondant à 74°, lequel, par hydratation, fournit un autre acide benzylphényléthylsuccinique, isomère du premier, fondant à 125°.

Ces deux acides benzylphényléthylsucciniques sont deux stéréoisomères racémiques. Ils ne possèdent pas le pouvoir rotatoire, mais peuvent, comme je l'ai constaté, être dédoublés en isomères actifs par l'intermédiaire de leurs sels de strychnine. Dans les deux cas, c'est le sel de l'acide gauche qui est le plus soluble ; je n'ai fait que constater l'existence du pouvoir rotatoire, qui m'importait pour justifier la formule de constitution, mais n'ai pas poussé le dédoublement jusqu'à l'obtention des corps actifs purs.

Partie expérimentale.

Acide benzalphényléthylsuccinique

$$\begin{array}{r} C^6H^5\text{-}CH{=}C\text{-}CO^2H \\ | \quad\quad\; \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

Préparation. — On dissout 3 gr. d'éther méthylique de l'acide phényléthylsuccinique $C^6H^5 . CH^2 . CH^2 . CH(CO^2CH^3) . CH^2 . CO^2CH^3$ dans 15 cc. d'éther anhydre ; on ajoute 1 gr. de sodium en fils, puis peu à peu $1^{gr},50$ d'aldéhyde benzoïque. On plonge le vase dans l'eau froide et on l'abandonne une nuit.

Au bout de ce temps, il s'est formé une masse gélatineuse qu'on traite par l'eau ; elle s'y dissout presque complètement. On chauffe 3 heures au B.-M. bouillant pour achever la saponification des éthers méthyliques, puis on acidule.

Le précipité d'abord sirupeux, finit par cristalliser, plus rapidement si on le triture dans de la benzine. On fait dissoudre les cristaux dans la benzine bouillante ; par refroidissement cristallise l'acide cherché ; une deuxième cristallisation dans la benzine permet de l'obtenir pur.

Pour assurer une purification parfaite, on utilise la faible solubilité de son sel ammoniacal dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. On dissout $0^{gr},500$ de l'acide dans 12 cc. d'eau à l'aide de 1 cc. d'ammoniaque ; la solution est parfaite et rien ne cristallise. Mais en ajoutant $0^{gr},500$ de chlorhydrate d'ammoniaque il se forme aussitôt un abondant précipité cristallisé, c'est le sel ammoniacal de l'acide cherché.

Propriétés. — L'acide benzalphényléthylsuccinique fond à 163°.

Il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole ; soluble dans l'alcool, l'éther, moins dans la benzine bouillante d'où il cristallise par refroidissement.

Son sel de sodium est très peu soluble dans l'alcool à 95°.

Son sel ammoniacal, très soluble dans l'eau, est précipité de sa solution par addition de petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel de calcium est également très peu soluble dans l'eau.

Anhydride benzalphényléthylsuccinique :

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-}CH{=}C - CO \\
\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad \rangle O \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO
\end{array}
$$

On chauffe 1 gr. de l'acide précédent avec 5 gr. d'anhydride acétique pendant 10 minutes à la température de 100°. L'excès d'anhydride acétique est ensuite décomposé par l'eau, ce qui provoque la cristallisation de l'anhydride cherché.

Cet anhydride fond à 100°. Il est soluble dans l'ether et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole. Insoluble dans l'eau, il se dissout rapidement à chaud dans les alcalis dilués, en s'hydratant et régénérant l'acide benzalphényléthylsuccinique.

Acide benzylphényléthylsuccinique (P. F. 170°).

$$
\begin{array}{l}
\qquad C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \\
C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H
\end{array}
$$

Préparation. — Cet acide s'obtient aisément par hydrogénation de l'acide précédent, au moyen de l'amalgame de sodium.

0gr,500 d'acide benzalphényléthylsuccinique est additionné de 50 cc. d'eau et d'un grand excès d'amalgame de sodium à 3 0/0 (on en a employé 50 gr.) On maintient à une température de 60 à 80°. Lorsque tout l'amalgame est décomposé, on décante le liquide et on l'acidule par l'acide chlorhydrique.

L'acide isolé recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 170°. Il ne précipite pas par saturation avec l'ammoniaque et addition de $CaCl^2$. Mêlé, en proportions égales, avec l'acide, de même point de fusion obtenu à partir de l'acide-amidé (i) dont il est parlé au début de cette note, le point de fusion n'est pas modifié.

Par l'action de l'anhydride acétique effectuée dans les mêmes conditions que ci-dessus (v. l'acide précédent), il donne un anhydride fondant à 78° qui, par l'action des alcalis dilués, régénère l'acide primitif.

Chauffe-t-on plus longtemps, 24 heures à 100°, par exemple, on constate que l'anhydride obtenu est différent: il fond à 74° et fournit par hydrolyse alcaline, un acide fondant à 125°, isomère de l'acide générateur.

Acide benzylphényléthylsuccinique (P. F. 125°).

Nous venons de voir comment on peut obtenir cet acide à partir de son isomère fondant à 170°. La transformation inverse n'est pas possible.

Outre le point de fusion de l'acide et de son anhydride, d'autres caractères différencient ces deux isomères. En particulier le sel de calcium de l'isomère (P. F. 125°) est très peu soluble dans l'eau,

tandis que celui de l'acide (P. F. 170°) l'est notablement ; cette différence peut être utilisée avantageusement pour leur séparation.

Pour cela, on dissout le mélange dans une solution d'ammoniaque étendue et en excès, on ajoute du chlorure de calcium et on attend 24 heures que la précipitation du sel de l'acide (P. F. 125°) soit complète.

On obtient ainsi à l'état pur le sel de calcium de l'acide (P. F. 125°); il reste en solution le sel de l'acide (P. F. 170°), mélangé d'une très petite quantité du sel de l'isomère. La purification de l'acide (170°) s'achève par des cristallisations dans l'éther ou le benzène.

L'anhydride de l'isomère (P. F. 125°) s'obtient facilement par l'action de l'anhydride acétique ; il fond à 74°.

Dédoublement en isomères actifs des deux acides benzylphényléthylsuccinique racémiques.

Le dédoublement peut être réalisé par le moyen des sels de strychnine. Toutefois je ne l'ai pas poussé jusqu'à l'obtention des corps actifs, à l'état pur ; je me suis contenté de constater chez ces corps l'existence du pouvoir rotatoire. Voici les détails d'une expérience :

0gr,52 de l'acide (P. F. 125°) ont été dissous dans 50 cc. d'eau à l'aide de 0gr,33 de bicarbonate de potassium ; puis on a ajouté 1gr,42 de sulfate de strychnine dissous dans 150 cc. d'eau chaude.

Par refroidissement il s'est formé un précipité d'abord liquide, qui n'a pas tardé à cristalliser. L'acide extrait de ce sel de strychnine peu soluble, dissous dans l'alcool à 90° et examiné au polarimètre, a accusé une déviation à droite. L'acide du sel de strychnine resté en solution, étant isolé à son tour, a accusé dans les mêmes conditions une déviation à gauche.

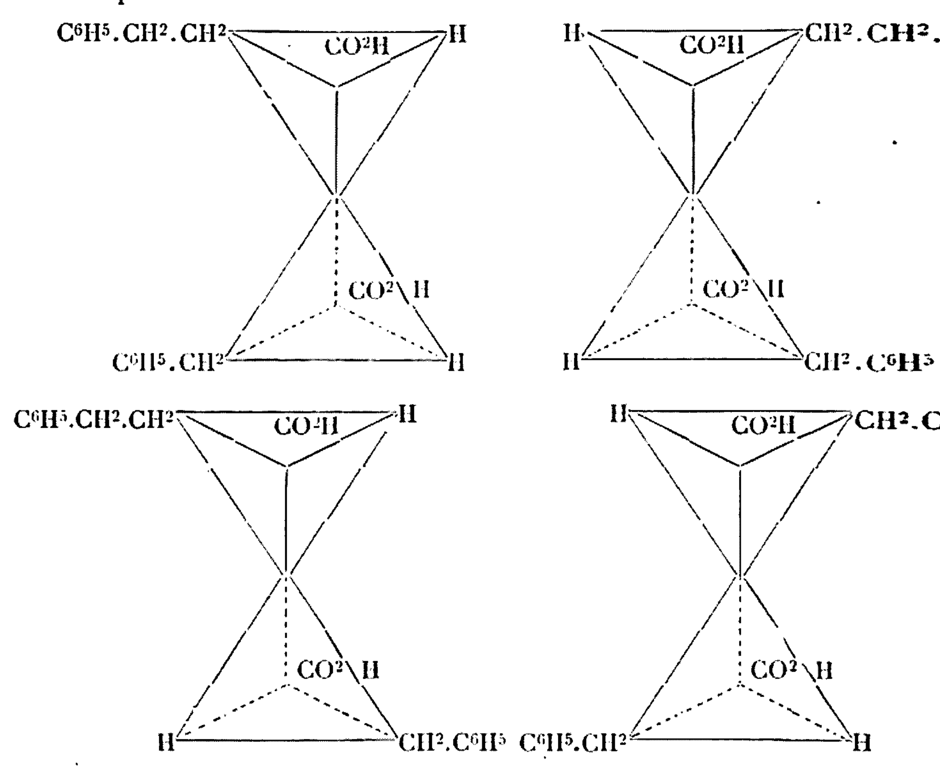
Le même essai de dédoublement, effectué sur l'acide benzylphényléthylsuccinique, fondant à 170°, a conduit à des résultats du même ordre. Dans ce cas également, c'est le sel de strychnine de l'acide droit qui s'est montré le moins soluble.

Pour représenter en schémas développés ces deux acides benzylphényléthylsucciniques inactifs par compensation, on serait tenté de leur donner les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ | \\ CO^2H\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

Mais ces formules qui impliquent une différence très nette dans les positions relatives des groupements -CO²H, ne sauraient être acceptées, car les deux acides donnent chacun un anhydride et avec la même facilité. Il est donc logique d'en conclure que les différences qui existent entre les positions relatives des groupes CO²H dans les deux isomères sont nulles ou très faibles. C'est dans la position relative des groupes H, $C^6H^5.CH^2$ et $C^6H^5.CH^2.CH^2$ qu'il faut chercher les différences entre les deux acides, et ceci ne peut être mis en évidence que par une représentation dans l'espace, telle qu'elle

est donnée ci-dessous pour les 4 isomères optiquement actifs, dont le mélange constitue les 2 racémiques fondant à 125 et à 170°, étudiés plus haut.



N° 62. — Sur l'amide phényl-α-oxycrotonique. Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone; par M. J. BOUGAULT.

(21.4.1927.)

Dans des mémoires récents (1) j'ai étudié le composé (I) issu de l'action de la soude sur l'amide phényl-α-oxycrotonique $C^6H^5.CH=CH.CHOH.CONH^2$:

$$\text{(I)}\qquad \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO^2H \\ | \\ O \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CO\text{-}NH^2 \end{array}$$

et j'ai montré, par des exemples déjà nombreux, l'originalité des réactions fournies par ce composé.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1420 à 1436. — Procès-verbal de la séance du 14 mai 1926 (note rectificative). — Ce *Bulletin*, p. 663.

Voici de nouveaux faits qui accentuent le caractère particulier de cette fonction, éther-oxyde d'hydrate de cétone.

Lorsqu'on cherche à passer de l'acide-amidé (I) à l'acide bibasique correspondant, on peut espérer arriver à ce résultat soit par saponification alcaline, soit par saponification acide.

Le premier moyen échoue, comme je l'ai indiqué déjà, à cause de la facile décomposition, en liqueur alcaline, de l'acide-amidé, en ammoniaque et acide benzylpyruvique.

Le deuxième moyen ne conduit pas non plus au résultat cherché, mais les produits qu'il fournit ne sont pas sans intérêt. L'action de l'acide chlorhydrique en solution acétique donne, en effet, deux composés différents suivant la dose employée : ce sont deux lactones ; elles fondent, l'une à 120°, l'autre à 82°. Elles sont isomères, mais très différentes comme réactions et constitutions. Leur formule globale unique, répond à la composition $C^{19}H^{18}O^3$. Pour les représenter, je propose les schémas suivants :

```
C6H5-CH2-CH2-CH                     C6H5-CH2-CH2-C
             |  \                              /  |  \
             O   O                            O   |   O
             |   |                             \  |   |
C6H5-CH2-CH = C --- CO              C6H5-CH2-CH2-C -- CO
```

Lactone P. F. 120° (II) — Lactone P. F. 82° (III)

Ces deux lactones sont solubles à froid, sans altération, dans les solutions de soude diluées : le composé sodique formé les retient assez énergiquement pour ne pas les céder à l'éther, qui dissout les lactones libres. L'acidulation par un acide faible les libère de leur combinaison alcaline.

Une différence très nette entre ces deux lactones isomères, en dehors de leur point de fusion, est la manière dont elles se comportent, à chaud, vis-à-vis des solutions alcalines.

La lactone fondant à 120° se décompose, par hydratation, en donnant de l'aldéhyde phénylpropionique et de l'acide benzylpyruvique :

$$C^{19}H^{18}O^3 + H^2O = C^6H^5.CH^2.CH^2.CHO + C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CO^2H.$$

La lactone, fondant à 82° fixe également une molécule d'eau, mais sans se décomposer : elle ouvre simplement sa chaîne lactonique, en donnant l'acide-alcool correspondant :

```
C6H5-CH2-CH2-C                          C6H5-CH2-CH2-C(OH)
            /  |  \                                 /  |
           O   |   O  + H2O =                      O   |          (IV)
            \  |   |                                \  |
C6H5-CH2-CH2-C -- CO                    C6H5-CH2-CH2-C-CO2H
```

Le nouvel acide-alcool fond à 143°. Il peut, par déshydratation, régénérer la lactone dont il provient. Toutefois, lorsqu'on effectue ce retour on n'obtient que peu de lactone (P. F. 82°) ; la réaction principale se fait en donnant un anhydride d'acide, fondant à 74°, qui s'identifie avec l'anhydride d'un des deux acides benzylphényl-

éthylsucciniques décrits récemment *(loc. cit.)*, celui qui fond à 125°.

L'acide-alcool (IV) subit donc une curieuse isomérisation :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH) \\ \quad O \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

Etant donné que les deux lactones (II) et (III) se forment sous l'action des mêmes réactifs et dans des conditions très voisines, la seule différence notable étant la concentration plus grande eu acide chlorhydrique dans la préparation de la lactone (II), j'ai pensé que j'avais affaire à une réaction unique dans laquelle la lactone (III) n'était qu'un terme intermédiaire dans le passage de l'acide-amidé (I) à la lactoue (II). J'ai essayé alors de préparer la lactone (II) à partir de la lactone (III) par l'action de l'acide chlorhydrique en solution acétique, mais sans résultat : la lactone (III) n'a pas été modifiée.

Il faut en conclure que la formation de ces deux lactones, qui, à partir de l'acide-amidé (I), peut s'exprimer par la même équation globale :

$$C^{20}H^{23}NO^6 = NH^3 + CO^2 + H^2O + C^{19}H^{18}O^3$$

s'effectue suivant deux modes différents, dépendant de la concentration en acide chlorhydrique, et qu'on ne peut y voir les deux étapes d'un même processus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Lactone $C^{19}H^{18}O^3$ (P. F. 120°)

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \\ \qquad\qquad\qquad O \quad O \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = C\text{---}CO \end{array}$$

Préparation. — On dissout à chaud 5 gr. d'acide-amidé (I) dans 30 gr. d'acide acétique, puis on ajoute 20 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1,17) dilués dans 80 cc. d'eau. On porte à l'ébullition avec réfrigérant à reflux. On observe bientôt un dégagement de gaz carbonique et le liquide se trouble peu à peu par dépôt d'un liquide sirupeux jaunâtre. Après 4 h. d'ébullition on laisse refroidir, on sépare le produit sirupeux, on le lave à l'eau; il ne tarde pas à cristalliser.

Propriétés. — Le produit, purifié par cristallisation dans l'éther, fond à 120°. Insoluble dans l'eau, il est assez soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, le benzène; l'éther de pétrole le sépare de ces deux derniers dissolvants. Si l'on dissout 2gr,500 de lactone dans 10 cc. de benzène à chaud, puis qu'on ajoute 10 cc. d'éther de pétrole, la cristallisation commence aussitôt et permet une bonne purification, les impuretés colorées restant dissoutes. On peut aussi utiliser la solubilité dans l'alcool à 60° : 1 gr. de lactone se

dissout à chaud dans 10 cc. de cet alcool et la plus grande partie cristallise par refroidissement.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3$
C 0/0	77.48	77.63	77.55
H 0/0	6.23	6.35	6.12

Action de la soude. — La lactone manifeste des propriétés acides assez accentuées, c'est ainsi qu'elle est soluble dans les solutions de soude diluée; cependant son acidité n'est pas assez forte pour permettre un dosage acidimétrique précis en présence de phtaléine du phénol, le virage est indécis.

Le composé sodé de la lactone est précipitable par un excès d'alcali : si, par exemple, on dissout 1 gr. de la lactone dans 75 cc. d'eau à l'aide de 1 cc. de lessive de soude, la dissolution se fait bien à froid. En ajoutant ensuite 4 cc. de lessive de soude, il y a précipitation du composé sodé sous forme d'une masse légère, très volumineuse.

Porte-t-on maintenant à l'ébullition une telle solution on observe presque aussitôt une odeur très forte et tenace d'aldéhyde phénylpropionique. Le liquide distillé est trouble; agité avec une solution de chlorhydrate de semicarbazide, il donne un précipité cristallisé fondant à 127°, qui s'identifie avec la semicarbazone de l'aldéhyde phénylpropionique. Dans le liquide alcalin résiduel, on trouve de l'acide benzylpyruvique.

La lactone semble donc se scinder par hydratation en acide benzylpyruvique et aldéhyde phénylpropionique :

$$C^{19}H^{18}O^3 + H^2O = C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO^2H + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

La quantité d'acide benzylpyruvique trouvée s'accorde assez bien avec cette équation, mais on n'obtient que très peu d'aldéhyde phénylpropionique, sans doute à cause de la facile résinification de celle-ci :

Lactone $C^{19}H^{18}O^3$ (P. F. 82°)

```
C6H5-CH2-CH2-C
             / | \
            O  |  O
             \ |  |
C6H5-CH2-CH2-C — CO
```

Préparation — On obtient cette lactone avec les mêmes réactifs que son isomère (P. F. 120°), mais les proportions sont différentes, on emploie plus d'acide acétique et moins d'acide chlorhydrique.

On dissout 37 gr. du sel de sodium de l'acide-amidé (I) dans le mélange de 220 cc. acide acétique, 15 cc. acide chlorhydrique et 30 cc. d'eau. On porte à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 8 heures. Le liquide reste limpide, mais se colore en brun. Après

refroidissement, on ajoute 500 cc. d'eau. Le précipité pâteux ainsi obtenu est réuni, par agitation, dans le mélange de 10 cc. d'éther et 100 cc. de benzène.

La solution benzénique décantée est lavée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, qui retient une très petite quantité d'un acide fondant à 170°; cet acide n'est autre qu'un des acides benzylphényléthylsucciniques dont j'ai récemment établi la constitution par synthèse.

Après ce lavage, la solution benzénique est agitée avec 50 cc. de lessive de soude diluée avec 100 cc. d'eau. Par le repos il se forme trois couches liquides : une couche inférieure incolore, une couche moyenne colorée en brun, et la couche benzénique peu colorée. On élimine d'abord la couche aqueuse inférieure qui ne contient rien d'intéressant et on la remplace par 125 cc. d'eau qui dissout la couche intermédiaire formée par le composé sodique de la lactone, peu soluble dans l'eau chargée de soude, mais soluble dans l'eau pure.

On décante le liquide aqueux et on l'acidule par l'acide chlorhydrique; il y a séparation d'un produit sirupeux qui finit par cristalliser : c'est la lactone cherchée.

Propriétés. — Cette lactone fond à 82°; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole. On la purifie en la dissolvant dans l'éther et en la précipitant par additions successives et ménagées d'éther de pétrole.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{18}O^3$
C 0/0	77.49	77.55
H 0/0	6.54	6.12

Cette lactone, comme son isomère (P. F. 120°), se dissout sans altération dans les solutions de soude étendues et en est régénérée par acidulation.

Mais si l'on chauffe sa dissolution sodique, elle se comporte tout à fait différemment de son isomère; la chaîne lactonique s'ouvre par hydratation et on obtient l'acide-alcool correspondant (voir ci-dessous) :

Acide-alcool $C^{19}H^{20}O^4$

$C^6H^5-CH^2-CH^2-COH$

O (lié aux deux carbones)

$C^6H^5-CH^2-CH^2-C-CO^2H$

Cet acide correspond à la lactone ci-dessus et s'obtient par son hydratation.

Préparation. — On prend 5 gr. de la lactone fondant à 82°, on la

traite à l'ébullition par une solution de 10 cc. de lessive de soude dans 100 cc. d'eau. Après dissolution, on acidule par l'acide chlorhydrique; l'acide-alcool cristallise aussitôt.

Pour la purification, on utilise avec avantage la propriété que possède l'acide d'être soluble dans l'éther au moment de sa mise en liberté, de ses solutions alcalines, par acidulation, et de cristalliser ensuite spontanément de la solution éthérée. On dissout, en conséquence, 5 gr. d'acide-alcool à purifier dans 50 cc. de solution diluée de soude, on ajoute 100 cc. d'éther et on agite. L'addition d'un excès chlorhydrique dilué au tiers produit un trouble qui disparaît par agitation. On décante la solution aqueuse, et on abandonne la solution éthérée contenant l'acide-alcool dissous, dans un vase fermé. La cristallisation commence rapidement; la presque totalité de l'acide se dépose, les impuretés colorées restant en solution.

Propriétés. — L'acide alcool pur fond à 142°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther (1 gr. pour 100 cc. environ, sous les réserves indiquées ci-dessus), très peu soluble dans le benzène, le chloroforme; il se dissout bien dans l'alcool et l'acétone. Cet acide fond à 143°. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $C^{19}H^{20}O^{4}$
C 0/0	73.17	73.08
H 0/0	7.06	6.41

Le titrage acidimétrique a donné un poids moléculaire égal à 308, en considérant l'acide comme monobasique (Théorie pour $C^{19}H^{20}O^{4}$, 312).

Déshydratation : retour à la lactone et isomérisation. — Quand on maintient l'acide-alcool assez longtemps à l'étuve à 100°, il se liquéfie. Après 24 heures d'étuve, si on reprend le produit par une solution froide de carbonate de soude, on constate qu'il ne se dissout plus : le produit résultant de cette fusion prolongée fond à 74°, c'est l'anhydride d'un des acides benzylphényléthylsucciniques, celui qui fond à 125°.

Il y a donc eu tautomérisation de l'acide-alcool en un acide bibasique, suivant :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH \\ O \quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

La même tautomérisation se produit par chauffage avec l'acide chlorhydrique dilué :

On chauffe à l'ébullition au réfrigérant à reflux pendant 2 h. 1/2 le mélange suivant : 4gr,400 de l'acide-alcool; 25 cc. d'acide acétique, 10 cc. d'acide chlorhydrique (D = 1,17) et 90 cc. d'eau.

Après ce temps, le liquide est refroidi, il cristallise aussitôt. Les

cristaux recueillis fondent à 125° et sont constitués par l'acide benzylphényléthylsuccinique. Dans ces conditions la transformation est totale.

Malgré ce facile passage de l'acide-alcool à l'acide bibasique sous l'action des agents déshydratants, on peut cependant, au moins partiellement, éviter cette tautomérisation, et obtenir, à partir de l'acide-alcool, la lactone correspondante dont il est issu. On opère comme suit :

1 gr. d'acide-alcool et 5 cc. d'acide acétique sont chauffés en tube scellé au B.-M. bouillant pendant 1 heure. On ouvre le tube et précipite par l'eau; le précipite cristallise très lentement. C'est un produit mixte formé de la lactone cherchée, et surtout de l'anhydride (P. F. 74°) de l'acide benzylphényléthylsuccinique.

Pour les séparer, on agite la solution éthérée de ces deux composés avec une solution de soude très diluée. L'anhydride de l'acide bibasique reste en solution dans l'éther; on l'isole par évaporation du solvant. La lactone se trouve en solution aqueuse à l'état de dérivé sodé, on la régénère par acidulation. On précipite ainsi, non seulement la lactone mais aussi un peu d'acides régénérés par l'action de l'alcali, on l'en débarrasse par une solution de carbonate de soude qui laisse la lactone (P. F. 82°) insoluble.

On obtient toujours beaucoup plus d'anhydride d'acide que de lactone.

Sels. — Les sels alcalins de cet acide-alcool sont très solubles. Le sel de calcium, obtenu par précipitation de la solution ammoniacale de l'acide-alcool au moyen du chlorure de calcium, est peu soluble dans l'eau (pas plus de 1 0/0); il peut être utilisé avantageusement pour l'isolement et la purification de l'acide-alcool.

N° 63. — Sur l'amide phényl-α-oxycrotonique. Un exemple d'éther-oxyde d'hydrate de cétone; par M. J. BOUGAULT.

(21.4.1927.)

Je crois devoir réunir dans cette note récapitulative toutes les formules des principaux composés nouveaux obtenus au cours de mes recherches sur ce sujet. Ceci me paraît d'autant plus nécessaire que certaines formules déjà publiées ont dû être modifiées, ce qui pourrait donner lieu à des erreurs.

J'y joins la totalité des indications bibliographiques se rapportant aux différentes notes ou mémoires où se trouvent exposés les travaux en question (1).

(1) J. Bougault : *C. R. Ac. des Sciences*, 1913, t. **156**, p. 236 et p. 555; 1925, t. **180**, p. 1944; 1925, t. **181**, p. 247; 1926, t. **182**, p. 136, p. 582, p. 785, p. 1224.
J. Bougault : *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, pp. 1420 à 1436; procès-verbal de la séance du 14 mai 1926; (4), t. **41**, 1927, p. 663 et p. 668.

L'amide phényl-α-oxycrotonique $C^6H^5.CH{=}CH.CHOH.CONH^2$ condensé par la soude donne l'acide amidé (I) :

Ce composé (I), déshydraté par la chaleur, conduit au composé (II) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\quad (I) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{=}C\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\quad (II) \end{array}$$

D'autre part, en modifiant légèrement les conditions de préparation de (I), j'ai pu obtenir également le diamide (III).

L'acide amidé (I), qui a été l'objet d'une étude particulière, a fourni les réactions ci-après :

Traité par le permanganate de potassium en liqueur acide, il a donné l'imide (IV) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CONH^2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\quad (III) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\diagdown \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \\ \qquad\qquad\quad O \qquad\quad NH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\diagup \\ \qquad\qquad\quad (IV) \end{array}$$

Ce dernier ouvre sa chaîne imide par le carbonate de sodium, en fournissant un acide-amidé (V) ou (VI) ou leur mélange :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\quad (V) \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}NH^2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\quad (VI) \end{array}$$

on passe ensuite aisément de ces acides-amidés à l'acide bibasique correspondant (VII) fondant à 204° :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad O \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\quad (VII) \end{array}$$

Sous l'action de l'anhydride acétique, l'acide (VII) peut donner deux anhydrides (VIII) et (IX) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad \\ \qquad\qquad\qquad O \qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO\diagup \\ \qquad\qquad\quad (VIII) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CO\diagdown \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CO\diagup \\ \qquad\qquad\quad (IX) \end{array}$$

Le premier (VIII) fond à 104° et est l'anhydride normal régénérant, par les alcalis, l'acide dont il provient. Le second (IX) fondant à 75° donne par les alcalis un acide-alcool bibasique instable, retournant à l'anhydride (IX) dès qu'on le libère de ses sels par un acide.

L'anhydride (IX), chauffé avec l'ammoniaque, donne deux composés, différant entre eux par H^2O ; l'un doit avoir la formule (X) et l'autre la formule (XI) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}CO \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad > NH \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CO \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad > NH \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO \end{array}$$

(X) (XI)

Le composé (X) libère de l'ammoniaque par le carbonate de soude et la solution acidulée régénère l'anhydride (IX).

L'anhydride (IX), hydrogéné par l'amalgame de sodium donne l'acide bibasique (XII) :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

(XII)

Cet acide est un acide benzylphényléthylsuccinique; il fond à 170° et sa formule a été confirmée par la synthèse.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il donne un isomère fondant à 125°.

L'acide-amidé (I) donne, par l'action de l'acide chlorhydrique en solution acétique, et suivant les conditions, deux lactones de même composition centésimale, mais de constitutions différentes.

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \quad O \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \quad\; | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = C\text{—}CO \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C \\ \qquad\qquad\qquad \diagup | \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad O \;|\; O \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown | \quad | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{—}CO \end{array}$$

(XIII) (XIV)

La lactone (XIII) fond à 120°; elle se dédouble par les alcalis en aldéhyde phénylpropionique et acide benzylpyruvique. La lactone (XIV) fond à 82°; elle donne par les alcalis l'acide-alcool (XV) correspondant :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagup | \\ \qquad\qquad\qquad O \;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown | \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO^2H \end{array}$$

(XV)

Ce dernier acide, fondant à 143°, s'isomérise par l'acide chlorhydrique en acide benzylphényléthylsuccinique, fondant à 125°, obtenu plus haut par une voie toute différente et aussi par synthèse.

N° 64. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique. V. (1). Etude des para-isopropylcyclohexanols; par MM. G. VAVON et A. CALLIER.

(9.3.1927.)

Dans un précédent mémoire (2) nous avons étudié l'empêchement stérique apporté par le radical isopropyle dans le cas des *o*-isopropylcyclohexanols cis et trans et de leurs éthers. Cet empêchement stérique est considérable : les réactions des dérivés cis, dans lesquels le radical isopropyle est voisin de la fonction, sont en effet beaucoup plus lentes (jusqu'à 67 fois plus lentes) que les réactions des dérivés trans, dans lesquels le radical et la fonction sont situés de part et d'autre du cycle.

Le présent mémoire a pour objet une étude, faite au même point de vue, sur les *para* isopropylcyclohexanols cis et trans et leurs éthers.

Comme le radical isopropyle est *plus éloigné* de la fonction dans les dérivés para que dans les dérivés ortho correspondants, la théorie de l'empêchement stérique laisse prévoir les faits suivants, établis par l'expérience :

1° *Les réactions sont plus rapides pour le dérivé cis en para que pour le dérivé cis en ortho et, de même, plus rapides pour le dérivé trans en para que pour le dérivé trans en ortho ;*

2° *La différence de vitesse entre les isomères cis et trans est beaucoup plus petite en para qu'en ortho.*

Pour préparer les para-isopropylcyclohexanols, nous avons hydrogéné le *p*-isopropylphénol à l'aide du noir de platine, oxydé le mélange d'alcools ainsi obtenu en cétone, puis hydrogéné cette cétone, par le noir de platine en présence d'acide chlorhydrique pour obtenir l'isomère cis, par le sodium et l'alcool, pour obtenir l'isomère trans.

Quant au *p*-isopropylphénol, nous l'avons préparé à partir du dérivé nitré correspondant.

Nous exposerons successivement la préparation :

A) De la *p*-isopropylaniline et du *p*-isopropylphénol.

B) De la *p*-isopropylcyclohexanone.

C) De l'alcool cis et de ses éthers.

D) De l'alcool trans et de ses éthers.

E) Les vitesses comparées de l'éthérification des alcools.

F) Les vitesses de saponification des éthers.

A) *p*-Isopropylaniline-*p*-Isopropylphénol.

Nous avons préparé la *p*-isopropylaniline comme son isomère ortho, par réduction du dérivé nitré à l'aide du noir de platine.

(1) Mémoires déjà publiés sur ce sujet : G. Vavon, *Bull.*, 1926 (4), t. **39**, p. 666. — Vavon et Peignier, *Bull.*, 1926 (4), t. **39**, p. 924. — Vavon, Anziani et Herynk, *Bull.* 1926 (4), t. **39**, p. 1138.

(2) G. Vavon et A. Callier, *Bull.* (4), t. **41**.

L'hydrogénation est plus rapide ici que pour le dérivé ortho; le même échantillon de 6 gr. de platine nous permettait d'hydrogéner journellement 100 gr. de dérivé paranitré au lieu de 50 gr. de dérivé orthonitré.

Voici un exemple d'une telle hydrogénation (100 gr. dans 150 cc. d'acide acétique).

Volume d'hydrogène absorbé en litres.	0, 24, 31, 43 ($H^2 = 24$).
Temps en minutes	0, 135, 180, 450

Il convient ici, comme dans le cas du dérivé ortho nitré, de régénérer le platine, après chaque opération, en le chauffant à l'air, à 180° pendant une demi-heure; une simple exposition à l'air, à la température ordinaire, est insuffisante pour lui rendre son activité primitive.

Cet échantillon de platine nous a permis d'hydrogéner 1650 gr. de dérivé paranitré. Le rendement en amine est de 80 0/0.

L'amine ainsi obtenue est une huile jaunâtre distillant à 100-101° sous 10 mm. et 226-227° (corr.) sous 715 mm.

Elle donne un dérivé acétylé fondant à 102° et un oxalate fondant à 157-158°. Ce sont là les points de fusion indiqués pour ces dérivés par Constam et Goldschmidt (3).

Para-isopropylphénol. Nous l'avons préparé par diazotation de l'amine et décomposition du diazoïque en milieu sulfurique. Le phénol, obtenu avec un rendement de 65 0/0, distille à 109-111° sous 10 mm. Après une cristallisation dans l'éther de pétrole, il se présente en paillettes nacrées fondant à 61°.

C'est là le point de fusion du *p*-isopropylphénol.

B) Para-isopropylcyclohexanone.

Nous l'avons préparée par oxydation de l'alcool obtenu dans l'hydrogénation catalytique du *p*-isopropylphénol.

Cette hydrogénation est plus rapide que celle de l'o-isopropylphénol: avec 4 gr. de platine nous pouvions hydrogéner chaque jour 45 gr. du para-isopropylphénol au lieu de 20 gr. dans le cas du dérivé ortho.

Dans cette hydrogénation faite en milieu acétique, 1/3 du phénol se transforme en isopropylcyclohexane, 2/3 en *p*-isopropylcyclohexanol, présentant les constantes suivantes :

$Eb_{12} = 100\text{-}102°$; $d_{18} = 0,919$: $n_D^{18} = 1,4665$.

Ce produit est un mélange, à parties à peu près égales, des 2 alcools cis et trans. Les essais de séparation des 2 isomères qui seront exposés plus loin, s'étant montrés trop laborieux, nous les avons abandonnés et nous avons transformé le mélange d'alcools en *p*-isopropylcyclohexanone.

L'oxydation de l'alcool a été faite par le mélange chromique et conduite comme dans le cas de son isomère ortho. Rendement 90 0/0.

(3) Constam et Goldschmidt, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1157.

La cétone ainsi préparée a les constantes suivantes :

$$Eb_{10} = 85\text{-}86° ; d_{23} = 0,915 ; n_D^{23} = 1,4563.$$

Cette cétone avait déjà été préparée par Wallach (1) à partir du β-phellandrène.

Oxime. — L'oxime de la *p*-isopropylcyclohexanone distille à 129-130° sous 12 mm. et fond à 33-35°. Elle est très soluble dans les solvants usuels.

Par hydrogénation au noir de platine en milieu aqueux chlorhydrique, elle fixe 2 H et se transforme en β-para-isopropylcyclohexylhydroxylamine fondant à 61°.

Cette hydroxylamine réduit la liqueur de Fehling à chaud.

Dosage d'azote de l'hydroxylamine. — Subst., 0gr,1612 ; volume d'azote, 13cc,1 ; P. 735 mm. ; T 16°,5. — Trouvé : N 0/0, 9,09. — Calculé pour $C^9H^{19}ON$: N 0/0, 8,92.

Semicarbazone. — La semicarbazone fond à 187-188°.

Par hydrogénation au noir de platine en milieu aqueux chlorhydrique, elle fixe 2H et donne la *p*-isopropylcyclohexyl-semicarbazide $C^3H^7.C^6H^{10}.NH.NH.CO.NH^2$ qui fond à 159-160°.

Dosage d'azote de la semicarbazide. — Subst., 0gr,1288 ; volume d'azote, 24cc,5 ; P. 734 mm. ; T 14°,5. — Trouvé : N 0/0, 21,45. — Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: 21,10.

C) Para-isopropylcyclohexanol cis et dérivés.

L'hydrogénation de la paraisopropylcyclohexanone par le noir de platine, dans l'éther ou l'acide acétique, conduit à un mélange d'alcools identique à celui qu'on obtient par hydrogénation du *p*-isopropylphénol (*a*).

Le phtalate acide de l'alcool d'hydrogénation fond, après une cristallisation, entre 90 et 96°. De nouvelles cristallisations dans divers solvants ne permettent pas d'améliorer le point de fusion d'une façon sensible. On peut cependant purifier ce phtalate par *saponification fractionnée*, à condition de la pousser assez loin ; le phtalate résiduel, après quelques cristallisations, présente un point de fusion net de 129-130° qui ne varie plus, ni par cristallisation, ni par saponification fractionnée ; 415 gr. d'alcool n'ont donné que 75 gr. de phtalate pur.

(1) *Lieb. Ann.*, t. **343**, p. 33 ; t. **397**, p. 208.

(*a*) On peut s'attendre à un tel résultat, si l'on se rappelle que l'hydrogénation des phénols donne d'abord la cétone, laquelle se transforme ultérieurement en alcool (5). Nous avons vérifié ce fait une fois de plus, tant sur l'ortho que sur le paraisopropylphénol : l'hydrogénation du phénol, faite en présence de chlorhydrate de semicarbazide, conduit en effet au produit d'hydrogénation de la semicarbazone de la cétone $C^3H^7.C^6H^{10}.NH.NH.CO.NH^2$.

(5) G. Vavon et J. Detrie, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1231. — G. Vavon et Berton, *Bull.*, 1925 (4), t. **37**, p. 296.

A ce phtalate nous attribuons la constitution cis, comme étant des 2 isomères, celui qui se saponifie le plus lentement.

Nous avons déterminé grossièrement la composition de l'alcool d'hydrogénation en faisant des mélanges à proportions variables des 2 phtalates purs cis et trans et en comparant leur point de fusion à celui du phtalate de l'alcool brut : *les 2 isomères se trouvent à parties sensiblement égales dans l'alcool d'hydrogénation.* C'est ce qui explique la difficulté rencontrée dans la purification.

La composition de cet alcool est à rapprocher de celle des alcools obtenus précédemment par hydrogénation, au noir de platine, des phénols ou des cyclohexanones ortho substitués (*o*-propyl-, *o*-cyclohexyl-cyclohexanones, menthone, camphre) et en particulier de son isomère l'*ortho* isopropylcyclohexanol.

Dans tous ces cas l'alcool cis constitue la presque totalité du mélange.

Dans la para-isopropylcyclohexanone le radical isopropyle semble *trop éloigné de la fonction cétone*, pour la protéger efficacement d'un côté du cycle et entraver la formation de l'alcool trans (6).

Afin d'augmenter la proportion d'alcool cis, nous avons effectué l'hydrogénation de l'acétone dans l'acide acétique contenant un peu d'acide chlorhydrique; Skita (7) a, en effet, montré que ce milieu favorise la formation d'alcool cis, tandis que le milieu neutre ou basique favorise la formation d'alcool trans.

52 gr. de *p*-isopropylcyclohexanone hydrogénés dans 70 gr. d'acide acétique contenant 7 gr. d'acide chlorhydrique concentré ont donné 45 gr. d'alcool. Celui-ci a fourni 65 gr. de phtalate acide brut qui, après 3 cristallisations dans l'acide acétique aqueux à 60 0/0, a laissé 15 gr. de phtalate cis pur fondant à 129-130°.

Ce résultat, comparé au précédent obtenu en employant comme solvant l'acide acétique seul, montre nettement que l'*acide chlorhydrique favorise bien ici la formation de l'isomère cis.*

Il semble donc assez logique d'admettre que dans l'hydrogénation *catalytique* d'un phénol ou d'une cétone hydroaromatique en un cyclohexanol substitué, se superposent deux effets : l'empêchement stérique apporté par le radical et l'influence du milieu d'hydrogénation. *Lorsque l'empêchement stérique est grand, on obtient l'isomère cis quel que soit le milieu.*

Lorsque l'empêchement stérique est faible, l'influence du milieu devient prépondérante.

Para-isopropylcyclohexanol cis. — La saponification du phtalate fondant à 129-130° conduit à un alcool distillant à 89° sous 8 mm. et fondant à 36-37°. En surfusion, il présente les constantes physiques suivantes :

$$n_{11,5} = 1,4690 \; ; \; d_{11,5} = 0,926.$$

R. M. Trouvé : 42,71. — Calculé : 42,95.

Analyse. — Subst., 0gr,199 ; CO^2, 0,5515 ; H^2O, 0,2314. — Trouvé : C 0/0, 75,58 ; H 0/0, 12,92. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05 ; H 0/0, 12,67.

(6) G. Vavon, *Bull.*, 1926 (4), t. **39**, p. 670.
(7) Skita, *Lieb. Ann.*, 1923, t. **431**, p. 1.

Succinate acide cis. — Nous l'avons préparé en chauffant l'anhydride succinique et l'alcool cis pendant 12 heures à 125-130°.

Après cristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à 32-33°.

Poids moléculaire. — 0gr,301 de substance nécessitent 12 cc. de soude 1,041 *n*. — Trouvé : P. M. 241. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^4$: 242.

Phényluréthane cis. — On chauffe pendant une heure à 100°, poids égaux d'alcool et d'isocyanate de phényle. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, la phényluréthane fond à 88-89°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3752 ; volume d'azote, 16cc,9 ; P. 739 mm. ; T 15°. — Trouvé : N 0/0, 5,32. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^2N$: 5,36.

D) Para-isopropylcyclohexanol trans et dérivés.

Nous avons préparé cet alcool de 2 façons comme l'ortho-isopropylcyclohexanol trans : 1° à partir de la para-isopropylexclohexanone par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool absolu ; 2° par isomérisation du dérivé sodé de l'alcool mélange des 2 isomères en le chauffant à 160° pendant 2 heures.

Dans l'un et l'autre cas l'alcool est purifié par l'intermédiaire de son phtalate acide, qui après quelques cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique aqueux fond à 114-115° ; ce point de fusion ne change ni par de nouvelles cristallisations, ni par saponification fractionnée.

Le para-isopropylcyclohexanol trans présente les constantes suivantes :

$$F = 5\text{-}6^\circ \; ; \; Eb_{10} = 91^\circ \; ; \; d_{11,5} = 0.920 \; ; \; n_{11,5} = 1,4696.$$

R. M. Trouvée : 42,96. — Calculée : 42,95.

Analyse. — Subst., 0gr,1098 ; CO^2, 0,3048 ; H^2O, 0,1238. — Trouvé : C 0/0, 75,71 ; H 0/0, 12,53. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05 ; H 0/0, 12,67.

Succinate acide trans. — Il a été préparé comme son isomère cis. Il fond à 66-67°.

Poids moléculaire. — 0gr,3256 de substance nécessitent 12cc,95 de soude 1,041 *n*. — Trouvé : P. M., 241. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^4$: 242.

Phényluréthane trans. — Quand on chauffe le mélange d'alcool trans et d'isocyanate de phényle, il se produit une déshydratation importante avec formation de diphénylurée. Pour éviter cette déshydratation, il convient de diluer les réactifs dans le toluène et de chauffer à 100° pendant une heure.

La phényluréthane, après cristallisations dans l'éther de pétrole, fond à 112-113°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,345 ; volume d'azote, 16cc,4 ; P, 738 mm. ; T 17°. = Trouvé : N 0/0, 5,33. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^2N$: 5,36.

E) Ethérification des para-isopropylcyclohexanols.

Nous avons effectué pour les para-isopropylcyclohexanols comme pour leurs isomères ortho, 3 séries d'expériences :

1° Ethérification à 100° par l'acide acétique sans catalyseur ;

2° Ethérification à 39° par l'acide acétique contenant 1,9 0/0 d'acide sulfurique ;

3° Ethérification à 0° par l'acide acétique contenant 1,9 0/0 d'acide sulfurique.

Ces divers essais ont été conduits exactement de la même façon que pour les alcools substitués en position ortho.

En voici les résultats :

I. — A 100° par l'acide acétique sans catalyseur.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié
0	0,460	35	0	0,493	37,7	0
4 h	0,339	24,4	11	0,540	38,2	15
9	0,389	26,55	20	0,641	42,5	26
20	0,373	23,3	36	0,535	32,2	42

II. — A 39° en présence d'un catalyseur.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié
0	0,482	36,8	1	0,687	52,55	0
1 h	0,442	33,05	5	0,559	37,65	24
3	0,421	30,75	9	0,669	40,65	41
9	0,398	26,5	26	0,488	26,35	59

III. — A 0° en présence d'un catalyseur.

Temps	Alcool cis			Alcool trans		
	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	cc. NaOH n/10	0/0 éthérifié
0	0,364	27,9	0	0,362	27,75	0
6 h	0,402	30,85	0	0,451	34,25	2
69	0,445	32,65	8	0,421	27,1	32
166	0,526	36,9	17	0,419	24,45	48

L'alcool cis s'éthérifie donc plus lentement que l'alcool trans, la différence étant toutefois moins grande que dans le cas des ortho isopropylcyclohexanols.

C'est précisément ce que laisse prévoir la théorie de l'empêchement stérique.

F) Saponification des éthers cis et trans.

Le mode opératoire est le même que pour les éthers des ortho isopropylcyclohexanols.

Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants :

Phtalates acides.

1° Essais à 68° dans l'alcool à 75 0/0 :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0..........	8	0		
1/2h......	5,3	34	12,7	Moy. : K = 12,4
1h..........	4,05	49	12,2	
1 1/2.......	3,2	60	12,5	
2 1/2.......	2,3	71	12,3	
4 1/2.......	1,45	82	12,5	

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0..........	8,65	0		
1/2h......	7,2	17	4,6	Moy. : K = 4,7
1h..........	6,1	29	4,8	
1h1/2.......	5,3	39	4,8	
2 1/2.......	4,3	50	4,6	
5	2,8	68	4,8	
9	1,8	79	4,9	

Rapport des constantes de vitesse : 2,6.

2° Essais à 39° dans l'alcool à 75 0/0 :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	9	0		
2h	7,6	15	1,02	Moy. : K = 0,96
5	6,25	30	0,98	
7 1/2	5,5	39	0,94	
10	4,8	46	0,97	
23	3,05	66	0,94	
33	2,4	73	0,93	

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0	9,25	0		
5h 1/2	7,7	17	0,39	Moy. : K = 0,38
10	6,85	26	0,38	
23	5,1	45	0,38	
34	4,2	55	0,38	
55	3,15	66	0,38	
82	2,4	74	0,37	

Rapport des constantes de vitesse : 2,5.

3° Essais à 68° dans l'eau :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K
0	9	0	
1/2h	7,7	14	3,7
1h	6,7	25	3,8
2 1/2	5,45	39	(2,9)
5	4,75	47	(2)

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K	
0..........	9,5	0		
2^h.........	7,1	25	1,77	Moy. : K = 1,75
3 1/2......	6	37	1,75	
5 1/2......	4,95	48	1,76	
8	4,1	57	1,73	
10 1/2......	3,45	64	1,76	
24	2,2	77	(1,46)	

4° Essais à 39° dans l'eau :

Phtalate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K
0..........	9,7	0	
1^h1/2......	8	17	1,46
3 1/2......	6,6	32	1,38
6	5,3	45	1,43
9	4,5	53	1,32
23	2,65	73	(1,20)
33	2,3	76	(1)

Phtalate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 $n/20$	0/0 saponifié	K
0.........	10	0	
9^h........	8,65	13,5	0,17
23	7,05	29,5	0,18
33	6,25	37,5	0,18
49	5,25	47,5	0,18
95	3,4	66	0,20
167	2,4	76	0,19

En ce qui concerne la saponification dans l'eau du phtalate trans, on remarque les valeurs anormales de la constante de vitesse.

Ceci tient vraisemblablement à ce que le sel de sodium du phta-

late se sépare en partie de la solution aqueuse et passe dans l'alcool qui provient de la saponification et qui se trouve sous forme de gouttes huileuses.

Nous avons d'ailleurs constaté cette solubilité lors de la préparation du phtalate.

Il faut donc, dans ce cas, ne tenir compte que des premières valeurs trouvées pour K. On calcule alors pour la saponification à 68° dans l'eau un rapport des constantes de vitesse de 2,1 et à 39° un rapport de 7,7.

Succinates acides.

Essais à 0° dans l'eau :

Succinate trans.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0..........	7,2	0		
1h1/2.......	6,1	15	5	Moy. : K = 5 (*)
1	5,3	26	5	
2	4,45	38	(4,3) (*)	
4	3,4	53	(3,9)	

Succinate cis.

Temps	cc. H^2SO^4 n/20	0/0 saponifié	K	
0..........	9	0		
3h.........	6,8	24	1,20	Moy. : K = 1,20
5	5,8	35	1,22	
7	5,05	44	1,24	
20	2,9	68	1,17	
30	2,2	75	1,14	

Rapport des constantes de vitesse : 4.

Si l'on rapproche ces tableaux de ceux qui ont été obtenus pour les ortho-isopropylcyclohexanols, on voit par exemple que les phtalates acides à 68° et dans l'alcool à 75 0/0 présentent les constantes suivantes :

Ortho..	Trans	K = 1,65	Rapport 18
	Cis............	K = 0,089	
Para ...	Trans	K = 12,4	Rapport 2,6
	Cis....	K = 4,7	

(*) Même remarque que pour le phtalate trans.

De ces nombres, ainsi que de l'ensemble des tableaux, on tire des conclusions identiques à celles qui ont été formulées à la suite de l'étude de l'éthérification des 4 isopropylcyclohexanols.

En résumé : 1° Tandis que l'hydrogénation au noir de platine dans l'acide acétique, de l'*ortho* isopropylphénol et de l'*ortho* isopropylcyclohexanone, conduit à un mélange d'alcool riche en dérivé cis, l'hydrogénation, dans les mêmes conditions, du *para* isopropylphénol et de la *para* isopropylcyclohexanone, conduit à un mélange à parties sensiblement égales des alcools cis et trans ;

2° L'hydrogénation au noir de platine de la para isopropylcyclohexanone, effectuée en *présence d'acide chlorhydrique*, donne un mélange d'alcools *riche en dérivé cis* ;

3° L'hydrogénation de la para isopropylcyclohexanone par l'alcool et le sodium conduit à un mélange *riche en alcool trans* ;

4° Le dérivé sodé du para isopropylcyclohexanol *cis* chauffé à 160° s'isomérise en dérivé trans ;

5° Le para-isopropylcyclohexanol cis s'éthérifie plus lentement que son isomère trans, la différence étant surtout marquée quand on emploie un catalyseur et que l'on opère à basse température ;

6° Le phtalate acide du para isopropylcyclohexanol cis se saponifie plus lentement que son isomère trans ; mais la différence est beaucoup moins grande ici que dans le cas des phtalates ortho cis et trans. (Rapport des vitesses à 68° dans l'alcool à 75 0/0 : 2,6 pour les dérivés para, 18 pour les dérivés ortho) ;

7° Le succinate acide du para isopropylcyclohexanol cis se saponifie plus lentement que son isomère trans ; la différence des vitesses est aussi moins grande que dans le cas des succinates ortho. (Rapport des vitesses à 0° dans l'eau : 4 pour les dérivés para, 67 pour les dérivés ortho) ;

8° Les vitesses de réaction sont plus grandes pour un dérivé para que pour le dérivé correspondant en ortho (ainsi le phtalate acide para, à 68° et dans l'alcool à 75 0/0, se saponifie 50 fois plus vite que le phtalate cis en ortho ; ce rapport est de 175 pour les succinates acides cis, para et ortho, dans l'eau à 0°).

Ces résultats sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

(Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 65. — Sur l'oxyde de la pulégone ; par M. N. PRILEJAEFF.

(24.2.1927.)

J'ai montré déjà, dans mes premiers travaux sur l'oxydation des composés non saturés par l'hydroperoxyde de benzoyle, que les combinaisons contenant un système de doubles liaisons conjuguées -CH=CH-CH=CH- et -CH=CH-CO- s'écartent notablement du schéma général de cette oxydation. La vitesse de l'oxydation de ces corps est beaucoup plus faible que celle des carbures éthylé-

niques et les oxydes formés diffèrent notablement, par leurs propriétés, des oxydes ordinaires. Parfois ces oxydes se décomposent déjà au moment de leur formation et, dans ce cas, la composition du produit de l'oxydation devient plus complexe.

C'est ainsi que le *citral* (1) donne par oxydation avec 2 mol. d'hydroperoxyde de benzoyle non pas un dioxyde $C^{10}H^{16}O^{3}$, mais un *aldéhydo-oxyde* :

$$\overset{(2)}{(CH^3)^2C}\text{——}\overset{(3)}{CH}\text{-}\overset{(4)}{CH^2}\text{-}\overset{(5)}{CH^2}\text{-}\overset{(6)}{C}(CH^3)\text{————}\overset{(7)}{CH}\text{-}\overset{(8)}{CHO}$$
(O pontant C(2)–C(3) ; O pontant C(6)–C(7))

$$C^9H^{16}O^2 = \overset{(2)}{(CH^3)^2C}\text{——}\overset{(3)}{CH}\text{-}\overset{(4)}{CH^2}\text{-}\overset{(5)}{CH^2}\text{-}\overset{(6)}{CH}(CH^3)\text{-}\overset{(7)}{CHO}$$
(O pontant C(2)–C(3))

Cette élimination du huitième atome de carbone peut s'expliquer par une oxydation de la forme énolique du citral et par dédoublement de l'oxyde énolique :

$$R\text{-}\overset{(6)}{C}(CH^3)=\overset{(7)}{C}=\overset{(8)}{CH}\text{-}OH \longrightarrow RO\text{-}\overset{(6)}{C}(CH^3)=\overset{(7)}{C}\text{——}\overset{(8)}{CH}\text{-}OH \ (\text{O pontant C(7)–C(8)}) \xrightarrow{H^2O}$$

$$RO\text{-}\overset{(6)}{C}(CH^3)=\overset{(7)}{C}(OH)\text{-}\vdots\text{-}\overset{(8)}{CH}(OH)_2 \xrightarrow{H^2O} \left[RO\text{-}\overset{(6)}{C}(CH^3)=\overset{(7)}{CH}\text{-}OH \right] \longrightarrow$$

$$RO\text{-}\overset{(6)}{CH}(CH^3)\text{-}\overset{(7)}{CHO} + \overset{(8)}{H\text{-}COOH} + H^2O$$

D'autre part, la *benzylidène-acétone* (2) $C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CO\text{-}CH^3$ donne un oxyde très instable qui se décompose partiellement au moment même de sa formation, en aldéhyde benzoïque et en méthylglyoxal. Cette réaction peut également être interprétée par oxydation de la forme énolique et dédoublement de l'oxyde formé :

$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH=C=C(OH)\text{-}CH^3 \longrightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}C\ \vdots=C(OH)\text{-}CH^3 \ (\text{O pontant}) \xrightarrow{H^2O} C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{—}\vdots\text{—}C(OH)=C(OH)\text{-}CH^3 \xrightarrow{-H^2O}$$

$$C^6H^5\text{-}CHO + HOC=C(OH)\text{-}CH^3 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CHO + HOC\text{-}CO\text{-}CH^3$$

(1) PRILEJAEFF, *J. Soc. Ch. Russe*, 1912, t. **44**, p. 680.
(2) PRILEJAEFF, *J. Soc. Ch. Russe*, 1912, t. **44**, p. 638.

Enfin, dans l'oxydation de l'*acétate de linalyle* (3) :

$$\overset{(2)}{(CH^3)_2C}=\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH^2}-\overset{(5)}{CH^2}-\overset{(6)}{C}(CH^3)(O-CO-CH^3)-\overset{(7)}{CH}=\overset{(8)}{CH^2}$$

seule la double liaison 2.3 est attaquée, tandis que celle, placée en position 7.8 reste intacte. L'accumulation d'oxygène en position β par rapport à la double liaison peut donc, dans certains cas, arrêter l'oxydation. Böeseken (4) a d'ailleurs également constaté ce fait dans le cas d'une série d'acides.

J'ai moi-même constaté le même phénomène dans le cas de l'acide cinnamique.

Les propriétés des oxydes dépendent également de la nature du groupement atomique se trouvant en position β. C'est ainsi que les oxydes du *géraniol* (5) et du *linalool* :

$$RO-\overset{(6)}{C}(CH^3)-\overset{(7)}{CH}-\overset{(8)}{CH^2}-OH \quad (\text{oxyde } 6.7:\ O) \qquad \text{et} \qquad RO-\overset{(6)}{C}(CH^3)(OH)-\overset{(7)}{CH}-\overset{(8)}{CH^2} \quad (\text{oxyde } 7.8:\ O)$$

ne s'hydratent qu'en position 2.3, tandis que la fonction oxyde, placée en 6.7 ou 7.8, est stable.

Il y avait donc lieu de croire que, d'une manière générale, l'oxydation des composés contenant des doubles liaisons conjuguées conduirait à des oxydes ayant un caractère chimique anormal, ou bien que cette oxydation n'aurait pas lieu du tout.

J'ai donc entrepris l'étude de l'oxydation d'une série de composés de ce type, aussi bien cycliques qu'hydrocycliques.

Le présent travail concerne l'oxydation de la *pulégone*. Comme on pouvait s'y attendre, l'oxydation de cette cétone conduit à un oxyde dont les propriétés s'écartent notablement de celles des oxydes normaux. Cet oxyde se dédouble, en effet, par hydratation en *acétone* et en *2-méthylhexane-dial*. On peut admettre que dans ce cas cette décomposition se fait également par suite de l'énolisation de la cétone :

CH³ — CH — (CH², CH) — (CH², C-OH) — C = C — (CH³, CH³) → CH³ — CH — (CH², CH) — (CH², C-OH) — C — O — C (oxyde) — (CH³, CH³) $\xrightarrow{H^2O}$ CH³ — CH — (CH², CH) — (CH², C-OH) — C-OH — C-OH — (CH³, CH³) $\xrightarrow{2H^2O}$ CH³ — CH — (CH², CH²) — CHO, CHO + CO(CH³)(CH³)

(3) PRILEJAEFF, *J. Soc. Ch. Russe*, 1912, t. 44, p. 627.
(4) BOESEKEN, *Rech. tr. ch. Pays-Bas*, 1926, t. 45, p. 838.
(5) PRILEJAEFF, *loc. cit.*

Le comportement de l'oxyde de la pulégone dans la réaction d'hydratation est donc le même que celui de la pulégone dans l'oxydation par le permanganate et l'ozone. L'instabilité du produit primaire de l'hydratation est probablement due à la présence du groupement pinacolique qui se distingue, comme on le sait, par une grande tendance aux isomérisations. Cette instabilité se trouve peut-être encore accrue par la disposition de groupes oxhydryles, placés dans le noyau et dans la chaîne latérale, aussi bien que par le voisinage du groupe carbonyle.

Bien que le nombre de faits connus soit encore insuffisant, on peut néamoins se demander si la vitesse de l'oxydation des aldéhydes et des cétones ne dépendrait pas du degré de leur énolisation.

Partie expérimentale.

86 gr. de pulégone ($Eb_{21} = 110\text{-}112°$; $\alpha = +26°,61$) ont été oxydés par 9 gr. d'oxygène actif en solution éthérée, et en refroidissant dans la glace. La réaction est terminée au bout d'une journée. Le produit est lavé au carbonate de soude et distillé dans le vide.

On obtient 56 gr. d'une fraction $Eb_{24} = 135\text{-}141°$ qui cristallise entièrement. L'oxyde pur distille à 137-138° (24 mm.); il est facilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther, un peu plus difficilement dans la ligroïne. Il cristallise en longs prismes P. F. 43-44°; $\alpha = \pm 0$. Il se dissout dans l'eau, mais est précipité entièrement par addition de CO^3K^2. Le permanganate ne l'attaque pas.

Analyse. — Subst., 0gr,2142; CO^2, 0gr,5592; H^2O, 0gr,1844. — Trouvé : C 0/0, 71,20; H 0/0, 9,56. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C 0/0, 71,38; H 0/0, 9,59.

L'oxyde ne donne pas de produits de condensation cristallisés ni avec l'hydroxylamine, ni avec la semicarbazide, ni avec la *p*-bromophénylhydrazine. La phénylhydrazone se dépose sous forme d'une huile rouge rubis, qui ne cristallise qu'après un repos prolongé dans un dessiccateur. P. F. 56°,5-57°,5. Ces cristaux sont très solubles dans la plupart des dissolvants usuels, il sont très hygroscopiques et très instables. L'analyse a donné des chiffres variant entre ces calculs pour les formules $C^{10}H^{16}O(N.NH.C^6H^5)$ et $C^{10}H^{16}O(N.NH.C^6H^5)(NH^2.NH.C^6H^5)$.

Un léger chauffage de l'oxyde avec SO^4H^2 dilué transforme l'oxyde en *dialdéhyde*, qui possède les propriétés suivantes :

$Eb_{13} = 90\text{-}91°$; $d_0^0 = 1,0674$; $d_{15}^{15} = 1,0555$; $n_D^{15} = 1,4729$

Elle ne donne pas de disemicarbazone cristallisée.

La *di-phénylhydrazone* forme des cristaux rouge rubis P. F. 138-139°.

Analyse. — Subst., 0gr,2233; CO^2, 0gr,5351; H^2O, 0gr, 1896. Subst., 0gr,2331; CO^2, 0gr,5607; H^2O, 0gr,1970. — Trouvé : C 0/0, 65,36 et 65,60, H 0/0, 9,43 et 9,39. — Calculé pour $C^7H^{12}O^2$: C 0/0, 65,57; H 0/0, 9,44.

La dialdéhyde oxydée par l'oxyde d'argent humide, donne un acide facilement soluble dans l'éther et peu soluble dans le benzène. P. F. 87°,5-88°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,2328; CO^2, 0gr,4467; H^2O, 0gr,1576. — Trouvé : C 0/0, 52,40; H 0/0, 7,58. — Calculé pour $C^7H^{12}O^4$: C 0/0, 52,47; H 0/0, 7,55.

Il résulte de ces données que l'acide, formé dans l'oxydation de la dialdéhyde est de l'acide β-*méthyladipique*. Art (6) signale pour cet acide le P. F. 86-87°,5. Cet acide est le produit normal de l'oxydation de la pulégone (7). Suivant l'activité optique, les P. F. indiqués par les différents auteurs oscillent entre 84° et 94°,5. Harries (8) a obtenu le même acide dans l'oxydation de la pulégone par l'ozone; il a également observé la formation intermédiaire de la dialdéhyde, sans avoir, toutefois, établi le mécanisme de sa formation. La solution aqueuse, résultant du chauffage de l'oxyde avec SO^4H^2, contient de l'*acétone*.

L'oxyde de la pulégone est un corps relativement instable : il se transforme au bout d'un certain temps, en une modification liquide. Après des distillations répétées, ainsi que par chauffage à 200° il se transforme également en un corps liquide, insoluble dans l'eau et ayant nn caractère non saturé, $Eb_{25} = 123\text{-}124°$, $d_0^0 = 1,0153$; $d_{15}^{15} = 1,0038$; $n_D^{16} = 1,4666$. Ce corps donne une *semicarbazone* peu solubie dans les dissolvants usuels. P. F. 210°,5-211°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,2355; CO^2, 0gr,6172; H^2O, 0gr,2030. — Trouvé : C 0/0, 71,48; H 0/0. 9,62. — Calculé pour $C^{10}H^{16}O^2$: C 0/0, 71,38; H 0/0, 9,58.

La composition du produit n'a, par conséquent, pas changé, mais le changement des constantes physiques indique une modification des fonctions. Il faut croire que le chauffage de l'oxyde a provoqué une isomérisation analogue à celles que Tiffeneau (9) a observées au cours du chauffage des oxydes acycliques.

Malheureusement, faute de matière première, l'étude de ces deux transformations de l'oxyde de la pulégone n'a pas pu être terminée.

Toutefois, les faits signalés ci-dessus permettent de conclure que la résistance des composés du type R-CH=CH-CO-R' à l'hydroperoxyde de benzoyle, observée par Bœseken, n'est pas un phénomène général.

En réalité, cette oxydation se produit, mais la présence du groupe carbonyle modifie les propriétés des oxydes formés et les rend moins stables.

Comme suite à ce travail, je me propose d'étudier l'oxydation de la carvénone, de la camphophorone et de la carvone (10).

Minsk (Bélorussie).
Laboratoire de Chimie organique de l'Université

(6) Art, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 436.

(7) Semmler, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3515. — Barbier, *C. R.*, t. **114**, p. 126. — Markownikoff, *J. Soc. ch. Russe*, t. **35**, p. 226; *D. ch. G.*, t. **33**, p. 1908. — Bouveault, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **25**, p. 441. — Wagner, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1642. — Speransky, *J. Soc. ch. Russe*, t. **34**, p. 10.

(8) Harries, *Lieb. Ann.*, t. **343**, p. 334; *D. ch. G.*, t. **41**, p. 38.

(9) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 763.

(10) Par suite de circonstances indépendantes de ma volonté, l'étude de ce sujet ne progresse que très lentement. Cette étude a été amorcée déjà dans mes premiers travaux et j'ai fait plus tard une communication aux *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 196. J'ose espérer qu'actuellement, la poursuite de cette recherche me restera réservée.

N° 66. — Action des substances à méthylène actif sur l'urotropine (hexaméthylènetétramine); par Mircea V. IONESCU et Victor N. GEORGESCU.

(24.2.1927.)

Des recherches antérieures (1) ont montré que, parmi les substances à hydrogène mobile méthylénique, les composés β.β-dicarbonyliques, ainsi que β-céto-éthyléniques et β-céto-imidiques, des types :

```
        O                 O                 O
        ||                ||                ||
      —C                —C                —C
(I)       >CH²   (II)       >CH²   (III)      >CH²
      —C                —C                —C
        ||                ||                ||
        O               —C—               —N
```

ont une réactivité chimique particulièrement prononcée. de telle façon que dans certaines conditions, elles peuvent provoquer des phénomènes de double décomposition parmi les atomes de carbone à liaison simple.

La réactivité chimique particulière de ces substances et leur manière de se comporter en solution nous conduit à leur attribuer un caractère d'acides faibles.

Eu effet, en solution aqueuse ou dans un milieu dissolvant anhydre, les substances à méthylène actif des types I, II et III décomposent l'hexaméthylènetétramine. Cette décomposition conduit à la formation d'ammoniaque et à des dérivés correspondants du méthane (dérivés méthyléniques) du type :

```
        O                     O                      O
        ||                    ||                     ||
      —C                    —C                        C—
(IV)      >C  CH²    ou         >CH-CH²-CH<               (V)
      —C                    —C                        C—
        ||                    ||                     ||
```

Le mécanisme de la formation de ces dérivés ne peut correspondre qu'à un clivage méthodique de la molécule d'urotropine, clivage, qui ne pourrait s'exprimer que conformément aux réactions suivantes :

a) Dans une première phase, une molécule de substance à méthylène actif s'additionne à l'hexaméthylènetétramine, conformément à :

(1) Mircea V. IONESCU. Sur une étrange réaction de substitution, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, t. 3-4, p. 54-59; 2e note, t. 3-4, p. 210-229; 3e note, t. 3-4, p. 230-239. Sur les systèmes conjugués : Facteurs perturbateurs du champ de valence, 4e note *Bull. Soc. Sc. Cluj*, t. 3-4 1927 (sous presse).

(VI) [hexamethylenetetramine: CH^2—N, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2—N] + H_2C(C=O)(C=) →

[CH^2—NH, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2—N] CH^2-CH(C=O)(C=) (VII)

b) Et dans une deuxième phase, le produit d'addition (VII), se **décompose de lui-même** de la façon suivante :

[CH^2—NH, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2—N] CH^2—C(C=O)(C=) H → [CH^2—NH, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2 NH] (VIII) +

H^2C=C(C=O)(C=) (IV)

ou bien, il est décomposé plus loin par une autre molécule de substance à méthylène actif, conformément à la réaction suivante :

[CH^2—N, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2—N] CH^2-CH(C=O)(C=) (VII) + H^2C(C=O)(C=) →

[CH^2—NH, CH^2, N—CH^2-N, CH^2, CH^2—NH] (VIII) + (O=C)(C=)CH-CH^2-CH(C=O)(C=) (V)

Quel que soit le mécanisme de cette décomposition (2), il représente la première étape de la désintégration de la molécule d'urotropine.

Cette désintégration va plus loin, suivant un mécanisme de réaction analogue, en donnant de l'ammoniaque et le méthylène-dérivé correspondent (du type IV ou V), comme produit final de la réaction,

Naturellement nous n'avons réussi à isoler aucune étape intermédiaire de cette décomposition de la molécule d'urotropine.

L'hypothèse que le mécanisme de la formation de ces dérivés disubstitués du méthane pourrait correspondre dans ces conditions à un processus d'hydrolyse préalable de l'hexaméthylènetétramine en ammoniaque et formaldéhyde et ensuite à la condensation de cette dernière avec les substances à méthylène actif est exclue (3) pour les raisons suivantes :

a) Par ébullition prolongée, l'hexaméthylènetétramine n'est décomposée par l'eau qu'en présence d'acides.

b) La décomposition de l'hexaméthylènetétramine par les

(2) Rappelons qu'entre les dérivés des types V et IV il y a une relation génétique; les premiers (V) peuvent se former par addition d'une molécule de substance à méthylène actif aux derniers (IV), en présence d'une base secondaire, comme serait par exemple le dérivé (VIII) formé aux cours de la décomposition de l'hexaméthylènetétramine. (Voir de telles réactions d'addition : M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, t. **3-1**, p. 18-40, 54-59, 112-128; t. **3-1**, p. 210-229 et p. 250-284, etc., aussi *Bull. Soc. Chim. France*, 1925, t. **37**, p. 913.)

(3) Nous faisons cependant cette hypothèse puisque l'on serait tenté, par une suggestive apparence, à considérer ces réactions de l'hexaméthylènetétramine, comme des réactions de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque, ce qui n'est pourtant pas le cas dans le présent travail.

La preuve que les réactions de l'hexaméthylènetétramine sont considérées comme des réactions de la formaldéhyde et de l'ammoniaque ressort de ce qui suit :

En poursuivant la constitution et les propriétés de l'hexaméthylènetétramine, Peter Griess *(D. ch. G.*, t. **21**, p. 2740) étudie l'action directe de l'éther acétylacétique sur l'hexaméthylènetétramine. L'auteur obtient dans ces conditions un mélange d'éther hydrolutidine- et lutidine-dicarbonique.

Pour expliquer le mécanisme de la formation de ces substances, l'auteur considère les réactions suivantes :

a) L'anhydrisation de l'éther acétylacétique et la formation d'eau.

b) La décomposition de l'hexaméthylènetétramine, en formaldéhyde et ammoniaque, par l'eau issue de la réaction précédente.

c) La formation des éthers lutidine-dicarboniques, par l'action de la formaldéhyde et de l'ammoniaque issue de l'hydrolyse de l'hexaméthylènetétramine.

Nous croyons que le travail présent, ainsi que les conditions dans lesquelles il a été poursuivi, démontrent d'une part, que les réactions de l'hexaméthylènetétramine ne peuvent pas toujours être considérées comme des réactions de la formaldéhyde et que d'autre part la réaction de Peter Griess, cité plus haut, entre dans le cadre des réactions indiquées par nous dans cette étude.

substances à méthylène actif s'effectue avec une grande vitesse de réaction, aussi bien dans l'eau que dans un milieu complètement anhydre, comme l'alcool absolu, le benzène, le toluène, le xylène, etc. Cette décomposition s'effectue sans l'intervention d'aucun agent.

L'étude de l'action des substances à méthylène actif sur l'hexaméthylènetétramine montre que, dans les cas où il se forme les méthylène-bis-dérivés du type V, il se forme constamment, aussi les méthényle-bis-dérivés correspondants, qui, dans certains cas, paraissent comme les produits principaux de la réaction.

Le sens de cette réaction doit correspondre à un processus d'oxydation ou de déshydrogénation du méthylène-bis-dérivé conformément à :

$$\begin{matrix} \overset{O}{\underset{}{\|}} \\ -C \\ -C \\ \| \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} \overset{O}{\|} \\ C- \\ C- \\ \| \end{matrix} \quad \xrightarrow{-H^2} \quad \begin{matrix} \overset{O}{\|} \\ -C \\ -C \\ \| \end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}CH<\!\!\begin{matrix} \overset{O}{\|} \\ C- \\ C- \\ \| \end{matrix}$$

(V) (IX)

Cette propriété de décomposer l'hexaméthylènetétramine n'appartient pas à toutes les substances à méthylène actif, mais seulement à celles dont la réactivité chimique est particulièrement grande, comme dans le cas de la majeure partie des dérivés des types I, II et III.

Les substances à méthylène actif, dont l'activité chimique du méthylène n'est pas trop prononcée et qui appartiennent aux types :

$$R\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}R' \qquad \text{ou} \qquad \begin{matrix} \diagdown & & & & \diagup \\ & C- & & -C & \\ & \| & & \| & \\ & C & & C & \\ \diagup & & \diagdown\ \ \diagup & & \diagdown \\ & & \underset{H^2}{C} & & \end{matrix}$$

ne sont pas capables de décomposer l'hexaméthylènetétramiue, comme elles ne sont pas capables non plus de donner les phénomènes de double décomposition cités plus haut.

§ 2. L'étude de l'action des substances à méthylène actif sur l'hexaméthylènetétramine comprend donc deux catégories :

a) La catégorie des substances à méthylène actif qui réagissent avec l'hexaméthylènetétramine ;

b) La catégorie des substances à méthylène actif qui ne réagissent pas avec l'hexaméthylènetétramine.

A la première catégorie appartiennent : l'éther malonique, l'éther acétylacétique, l'acétylacétone, l'indane-dione, la diméthyl- et la phényl-dihydrorésorcine, la phényl-méthyl-pyrazolone et ses analogues, la bi-indone, etc.

Ces substances ont été énumérées dans l'ordre de leur activité

chimique croissante (4). Cet ordre reste le même dans le cas de la décomposition de l'hexaméthylènetétramine; en effet dans les mêmes conditions, l'éther malonique, avec une petite activité chimique, ne décompose pas l'hexaméthylènetétramine, différence avec l'éther acétylacétique qui la décompose mais avec une petite vitesse de réaction, et surtout différence avec d'autres substances à méthylène actif, dont l'activité chimique prononcée décompose l'hexaméthylènetétramine avec une grande vitesse de réaction.

A la deuxième catégorie appartiennent : la désoxybenzoïne, le cyclopentadiène, l'indène, le fluorène, etc.

I. — *Action de l'éther malonique, de l'éther acétylacétique et de l'acétylacétone sur l'hexaméthylènetétramine.*

En solution alcoolique absolue, elle conduit, conformément aux prévisions, dans les deux derniers cas, aux méthylène-dérivés correspondants.

Dans le cas de l'action de l'éther malonique aucune réaction n'a lieu ; dans ces conditions l'hexaméthylènetétramine n'est pas décomposée par l'éther malonique (5).

(4) M. V. Ionescu. Sur une étrange réaction de substitution, 2e note, *loc. cit.*

(5) L'incapacité de l'éther malonique à décomposer l'hexaméthylènetétramine doit être attribuée à l'abaissement de la mobilité de l'hydrogène méthylénique et par conséquent à la petite activité chimique de son méthylène.

Que l'activité du méthylène de l'éther malonique soit sensiblement réduite par rapport à celles des autres substances à méthylène actif des types I, II, III, cela ressort des faits suivants :

a) Quoique l'éther malonique se condense avec les aldéhydes, tout comme les autres substances à méthylène actif, sa vitesse de réaction est cependant petite et sa condensation avec l'éther orthoformique ne se fait que fort difficilement par rapport aux autres. (Voir Claisen, *Lieb. Ann.*, 1897, t. 297, p. 74.)

b) L'éther malonique est déplacé par substitution de ses dérivés du type :

```
                R
 —CO            |        COOC²H⁵
     \CH-CH-CH/
 —CO            \        COOC²H⁵
```

par toutes les autres substances à méthylène actif du type I, II, III (M. V. Ionescu, sur une étrange réaction de substitution, 2e note, *loc. cit.*).

c) La capacité d'addition de l'éther malonique aux systèmes conjugués-hétérogènes assymétriques est inférieure à celle des autres substances à méthylène actif du type I, II, III. (Voir M. V. Ionescu, sur les systèmes conjugués : Facteurs perturbateurs du champ de valence, 3e note, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. 3-4) (sous presse.)

Cet abaissement sensible de la capacité de réaction de l'éther malo-

Les produits de l'action de l'éther acétylacétique et de l'acétylacétone sur l'hexaméthylènetétramine ne représentent pas les méthylène-bis-dérivés correspondants mêmes, mais leurs produits de transformation plus avancés.

Ainsi dans le cas de l'action de l'éther acétylacétique sur l'hexaméthylènetétramiue, on obtient comme derniers produits de la réaction un mélange de deux éthers : un de l'acide dihydrolutidine-dicarbonique (X) et l'autre de l'acide lutidine-dicarbonique (XI) :

```
                 H²                                        H
$C_2H_5OCO$      C      $COOC_2H_5$          $C_2H_5OCO$   C    $COOC_2H_5$
          \    /   \    /                          \     /   \     /
            C        C                                C        C
(X)         ||       ||                               |        |         (XI)
            C        C                                C        C
          /    \   /    \                          /     \   /     \
     $CH_3$      N       $CH_3$                $CH_3$      N       $CH_3$
                 H
```

Le mécanisme de la réaction qui a donné naissance à ces substances, correspond à la formation de l'éther méthylène-bis-acétylacétique, qui se transforme partiellement, par élimination de deux atomes d'hydrogène, en éther méthylène-bis-acétylacétique.

Le mélange de ces deux éthers, sous l'action de l'ammoniaque formé au cours de la réaction, donne naissance par élimination d'eau aux dérivés ci-dessus (X et XI).

On peut représenter d'une manière simple les phases de ces transformations, comme il suit (Voir schémas X et XI, p. 698).

Dans le cas de l'action de l'acétylacétone sur l'hexaméthylènetétramine, on isole, avec une extrême facilité, avec une grande vitesse de réaction et avec de bons rendements, une substance

nique par rapport à celle de l'éther acétylacétique et surtout à celles des autres substances à méthylène actif (des types I, II, III) doit être attribué à la structure spéciale du champ de valence de l'éther malonique. En effet, dans l'éther malonique l'action négativante (relaxante) des groupements carbonyles, sur le champ de valence du méthylène est sensiblement diminuée par la présence des groupements alcoxyle; ces groupements, greffés sur les carbonyles de la substance, ont comme effet une solidarisation réciproque des composantes et par suite un amoindrissement de la mobilité de l'hydrogène méthylénique à cause de la nouvelle répartition de champ de valence :

```
        O                            O ....... OR
      .    .                           .      /
    H'      C—                     H      C
      \    /                         \   /
        C            ->                C
      /    \                         /   \
    H'      C—                     H      C
      .    .                            .   \
        O                            O ....... OR
```

```
                  H2                                           H
C2H5OCO           C         COOC2H5       C2H5OCO              C          COOC2H5
       \        /   \      /                     \          //  \        /
          CH          HC             →               C             HC
          |           |                              |             |
          C           C                              C             C
        /  \\       //  \                          /              /  \
   CH3      O     O       CH3                 CH3       O      O      CH3
          |                                           |
          ↓                                           ↓
         (X)                                        (XI)
```

jaune, se présentant en fines aiguilles, fondant à 217°, dont la composition centésimale et les propriétés, paraît lui assurer la constitution d'une imino-2-diacétyle-1.5-méthyl-4-dihydro-1.2-benzène :

```
             H                                    H      H
      CH3    C     NH2                    CH3     C      N
         \ //  \  /                          \  /   \     \
          C     C                             C      C      \
(XII)     |     ||             ou             |      |        OH
          C     C                             C      C       /
        /  \\  /  \                         /   \  /       /
   CH3CO     C     COCH3               CH3CO     C        C
             H                                   H
                                                         CH3
```

Celte substance est déjà connue, mais elle a été obtenue à partir de l'acétylacétone par une méthode assez longue (6).

Le mécanisme de la réaction qui a donné naissance à cette substance, correspond dans une première phase à la formation de la méthylène-bis-acétylacétone et dans une deuxième phase à la transformatlon de celle-ci en méthényle-bis-acétylacétone. La méthényle-bis-acétylacétone, ainsi formée, en présence de l'ammoniaque, issue de la réactlon, peut être cyclisée, par élimination d'eau, d'après un mécanisme de réaction démontré par Rabe (7) et par Borsche (8) dans des expériences similaires.

On peut représenter d'une manière simple les phases de ces transformations, comme il suit :

```
               CH3                                       CH3
    CH3    O     \      O                     CH3    O     \      O
       \           \                             \  //       \  //
        C            C                             C           C
        |            |              →              |           |
        CH           CH                            C           CH
      /    \       /    \                        /   \\      /    \
CH3-CO        C        CO-CH3              CH3-CO       C        CO-CH3
              H2                                        H
```

(6) Claisen, *Leib. Ann.*, 1897, t. **297**, p. 74.
(7) Rabe, *Leib. Ann.*, 1904, t. **332**, p. 1.
(8) Borsche, *Leib. Ann.*, 1910, t. **375**, p. 156.

```
                     H
           CH³       C       O
              \     / \     /
               C         C
→              |         |
               C         CH
              /         /  \
      CH³-CO       C       CO-CH³
                   H
```

Le dérivé ainsi formé, sous l'action de l'ammoniaque, est converti en dérivé (XII).

II. — *Action de la diméthyl- et de la phényl-dihydrorésorcine sur l'hexaméthylènetétramine.*

L'action de la diméthyl-dihydrorésorcine sur l'hexaméthylènetétramine dans l'alcool absolu a conduit facilement avec de bons rendements et une grande vitesse de réaction à un mélange de trois substances à savoir :

```
CH³     CH²-CO                    CO-CH²      CH³
   \   /                         /      \    /
    >C<          >CH-CH²-CH<              >C<
   /   \                         \      /    \
CH³     CH²-CO                    CO-CH²      CH³
                     (XIII)
```

```
              O            O
              ||    H²     ||
              C     C      C
            /   \  /  \   /  \
        H²C      C      C      CH²
         |       ||     ||     |
  CH³ >C         C      C       C< CH³
  CH³  \       /   \   /  \   /    CH³
              C      N      C
              H²     H      H²
                   (XIV)
```

```
CH³     CH²-CO                 CO-CH²      CH³
   \   /      \               /      \    /
    >C<        >C   CH-C<              >C<
   /   \      /               \      /    \
CH³     CH²-CO                 C—CH²       CH³
                               |
              (XV)             NH²
```

La méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine (XIII), formée dans cette réaction, a été identifiée avec celle obtenue par Vorländer (9) par l'action de la diméthyl-dihydrorésorcine sur la formaldéhyde.

La tétraméthyldécahydroacridinedione (XIV) a été identifiée avec celle obtenue par Vorländer (10), par l'action de l'ammoniaque sur la méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine ou sur son dérivé

(9) VORLÄNDER, *Lieb. Ann.*, t. 309, p. 370-373.
(10) VORLÄNDER, *Lieb. Ann.*, t. 309, p. 370-373.

hydroxanthénique. Cette dernière synthèse explique la relation génétique entre les dérivés (XIII) et (XIV) formés dans la même réaction à partir de l'hexaméthylènetétramine.

Le dérivé aminé de la méthényle-bis-diméthyldihydrorésorcine (XV), ci-dessus, est une substance inconnue jusqu'à présent. Sa constitution est basée sur sa composition centésimale, sur son insolubilité dans les alcalis et sur sa ration génétique; en effet dans de telles réactions, à côté du méthylène dérivé, il se forme constamment aussi le méthényle-dérivé correspondant.

L'étude de l'action de la phényl-dihydrorésorcine sur l'hexaméthylènetétramine dans l'alcool absolu, a conduit comme ci-dessus à la méthylène-bis-phényl-dihydrorésorcine (XVI) et à la décahydroacridinedione correspondante (XVII) :

```
        /CH²-CO\                 /CO-CH²\
C⁶H⁵-CH          >CH-CH²-CH<           >CH-C⁶H⁵
        \CH²-CO/                 \CO-CH²/
                     (XVI)

             O            O
             ||    H²     ||
             C     C      C
           /   \  /  \  /   \
       H²C      C      C     CH²
        |       ||     ||     |
       HC       C      C     CH
      /   \   /   \  /   \  /   \
  C⁶H⁵     C       N       C     C⁶H⁵
           H²      H       H²
                 (XVII)
```

Ces substances ont été identifiées à celles obtenues par Vorländer (1), à partir de l'aldéhyde formique et de la phényl-dihydrorésorcine. Dans cette réaction on n'a pas isolé, comme dans le cas précédent, l'amine du méthényle-bis-dérivé correspondant.

On peut remarquer à cette occasion, que toutes les fois que l'action des substances à méthylène actif sur l'hexaméthylènetétramine est effectuée sur de petites quantités, ou sur des quantités moléculaires, c'est-à-dire lorsqu'on n'a pas un excès d'hexaméthylènetétramine, le méthényle-bis-dérivé correspondant ne se forme plus.

§ 3. Les actions de l'acétylacétone, de la diméthyl- et de la phényl-dihydrorésorcine sur l'hexaméthylènetétramine constituent des réactions très simples et rapides, — des réactions de tubes à essai pour ainsi dire —, de telle façon que ces réactions peuvent

(1) Vorländer, *Loc. cit.*

avoir une valeur analytique pour l'identification de l'hexaméthylènetétramine.

Ainsi le simple chauffage dans un tube à essais de l'acétylacétoue avec des quantités minimes d'urotropine (environ 0gr,05-0gr,1) (12) conduit au dérivé (XII).

De même le chauffage de la diméthyl- ou de la phényl-dihydrorésorcine avec une solution alcoolique concentrée d'urotropine, conduit aux méthylène-bis dérivés correspondants (XIII) ou (XIV), qui se séparent de leur solution alcoolique. Les produits de la réaction, séparés par refroidissement, filtrés, lavés avec un peu d'alcool et séchés, ont les points de fusion correspondants à leurs dérivés. Sur de telles réactions nous reviendrons sous peu.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *Action de l'éther malonique sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique.*

Sous l'action de l'éther malonique en solution alcoolique, l'hexaméthylènetétramine n'est pas décomposée; aucun phénomène de réaction n'a lieu dans ces conditions, comme on peut le voir de ce qui suit :

A une solution de 5 grammes d'hexaméthylènetétramine dans 70 cc. d'alcool absolu on ajoute 30 gr. d'éther malonique et l'on chauffe au réfrigérant à reflux pendant 4 heures. Après 24 heures de repos, on filtre la masse cristalline incolore déposée (environ 2gr,5), qui est constituée par l'hexaméthylènetétramine.

La solution alcoolique, par évaporatiou de l'alcool et après un repos de 24 heures, dépose encore environ 1gr,5 d'hexaméthylènetétramine, qui est séparée de l'huile constituée par l'éther malonique.

L'hexaméthylènetétramine, ainsi que l'éther malonique séparés de la réaction ci-dessus, ont été identifiés de la manière suivante :

a) La masse cristalline (les deux fractions), recristallisée dans l'alcool, fond avec sublimation vers 290-300°. La solution alcoolique, par ébullition pendant 15 minutes avec de la diméthyldihydrorésorcine, sépare au refroidissement la méthylène-his-diméthyldihydrorésorcine. Celle-ci se montre identique avec la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine obtenue par l'action de l'urotropine sur la diméthyldihydrorésorcine, en solution alcoolique absolue, tant comme point de fusion (190°), que comme faciès cristallin et propriétés (voir plus bas).

b) L'huile, séparée dans la réaction ci-dessus, lavée avec de l'eau, séparée et séchée sur le chlorure de calcium, présente l'odeur caractéristique et le point d'ébullition de l'éther malonique (195° sous 735 mm.).

(12) Et pendant très peu de temps.

2. *Action de l'éther acétylacétique sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique.*

Formation de l'éther de l'acide dihydrolutidine-dicarbonique (X).

L'éther de l'acide dihydrolutidinedicarbonique, qui, d'après P. Griess (13), demande une température élevée, ou la présence du chlorure de zinc pour sa synthèse, à partir de l'éther acétylacétique et l'hexaméthylènetétramine, peut être encore obtenu dans les conditions suivantes, qui éliminent définitivement la possibilité de formation d'eau, par anhydrisation de l'éther acétylacétique :

A la solution bouillante de 6 gr. d'hexaméthylènetétramine dans 80 cc. d'alcool absolu, on ajoute 30 gr. d'éther acétylacétique; on chauffe ensuite au B.-M. au réfrigérant à reflux pendant 4 h. et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On filtre environ 5 gr. d'éther de l'acide dihydrolutidine-dicarbonique, qui s'est déposé. Celui-ci, recristallisé dans la plus petite quantité d'alcool et ensuite dans l'acide acétique, devient pur et se présente comme une masse cristalline de fines aiguilles d'un jaune citron, fondant à 182°. Cette substance se montre identique à celle obtenue par la condensation de l'éther acétylacétique avec l'aldéhyde formique en présence de l'ammoniaque alcoolique (point de fusion et propriétés) (14).

Des eaux-mères alcooliques, par évaporation de l'alcool, il reste une huile, qui, agitée avec l'eau, se prend en une masse cristalline jaune (environ 6 gr.). Cette masse constituée en majeure partie par l'éther (X) n'a pas été purifiée plus avant.

Cette méthode de préparation de l'éther (X) est plus expéditive que la méthode de Knövenagel et de Guareschi et donne la substance à l'état d'une pureté plus grande que celle obtenue dans la méthode de P. Griess (*loc. cit.*) et de Knövenagel (*loc. cit.*).

3. *Action de l'acétylacétone sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique.*

Formation de l'imino-2-diacétyl-1.5-méthyl-4-dihydro-1.2-benzène (XII).

A la solution bouillante de 2gr,1 (1 mol.) d'hexaméthylènetétramine dans 40 cc. d'alcool absolu on ajoute 9 gr. (6 mol.) d'acétylacétone et on chauffe ensuite au B.-M. au réfrigérant à reflux pendant 1 h. 1/2; le produit de la réaction, refroidi, dépose après un certain temps environ 3 gr. de dérivé (XII).

Cette substance se présente comme une masse de fines aiguilles jaunes encore impure, fondant à 204°. Des eaux-mères alcooliques,

(13) Peter Griess, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2740.

(14) Knövenagel, *Lieb. Ann.*, t. 281, p. 96. — Guareschi, C. Blatt, 1899-2, p. 44).

par évaporation, on extrait encore 2 gr. de substance, qui, recristallisée une seule fois dans l'alcool, n'est pas encore pure.

Les deux portions, séparées ci-dessus, par recristallisation encore une fois dans l'alcool, deux fois dans le xylène et ensuite une fois dans le chloroforme, laissent la substance pure fondant à 216-217°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1070; CO^2, 0gr,2649; H^2O, 0gr,0738; C 0/0, 67,45; H 0/0, 7,65. — II. Subst., 0gr,1020; CO^2, 0gr,2533; H^2O, 0gr,0680; C 0/0, 67,72; H 0/0, 7,40. — III. Subst., 0gr,01256; N^2, 0cc,83 (H = 721mm,5, t = 18°,5); N 0/0, 7,41. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^{2}N$: C 0/0, 69,10; H 0/0, 6,80; N 0/0, 7,33.

Propriétés. — La substance se dissout dans l'acide sulfurique étendu avec une coloration orangée qui disparaît à l'ébullition; si à la solution décolorée on ajoute de l'ammoniaque, la couleur jaune reparaît sans que la substance précipite. La substance se dissout un peu dans l'eau bouillante d'où elle dépose à l'état de fines aig. jaunes, au refroidissement. De même elle peut être cristallisée aussi du xylène bouillant. Par ébullition prolongée avec les alcalis la substance est décolorée.

Observation. — Cette réaction, qui permet la synthèse du dérivé (XII), peut être effectuée aussi par une courte ébullition des composants et ensuite par refroidissement du produit de la réaction

4. *Action de la diméthyldihydrorésorcine sur l'hexaméthylène tétramine en solution alcoolique.*

Formation de la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine (XIII), de la tétraméthyldecahydroacridinedione (XIV) et de l'amino-dérivé de la méthényle-bis-diméthyledihydrorésorcine (XV).

A la solution bouillante de 5 gr. d'urotropine dans 150 cc. d'alcool absolu, on ajoute 25 gr. de diméthyldihydrorésorcine et on chauffe au B.-M. au réfrigérant à reflux pendant 2 h. 1/2; pendant la réaction il se dégage de l'ammoniaque.

On laisse le produit de la réaction refroidir et après 4 h. de repos on filtre la masse cristalline qui s'y est déposée (20 gr.); celle-ci est constituée par un mélange de méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine et d'amino-dérivé de la méthényle-bis-diméthyldihydrorésorcine. Ce mélange est séparé de la manière suivante: on fait bouillir le mélange ci-dessus avec 500 cc. de benzine (Eb. 90°) pendant 30 minutes et on filtre ensuite immédiatement à la trompe:

a) Sur le filtre reste à l'état insoluble l'amino-dérivé (XV).

b) En solutiou passe la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine, qui, par refroidissement, dépose sons la forme d'une masse cristal-line d'aiguilles incolores et pures fondant à 190° (Rt 11 gr.).

Analyse. — Subst., 0gr,1210; CO^2, 0gr,3100; H^2O, 0gr,0879; C 0/0, 69,87 H 0/0, 8,07. — Calculé pour $C^{17}H^{24}O^{4}$: C 0/0, 69,86; H 0/0, 8,19.

La substance ainsi obtenue se montre identique avec la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine, obtenue par Vorländer (*loc. cit.*)

par l'action de la formaldéhyde sur la diméthyldihydrorésorcine (épreuve de mélange, solubilité dans les alcalis, formation du dérivé hydroxanthénique, faciès cristallin de l'alcool ou de la benzine).

L'amino-dérivé (XV), resté insoluble à l'extraction avec la benzine du mélange ci-dessus (*a*) (environ 7gr,5), recristallisé trois fois dans la plus petite quantité d'alcool, devient pure et se présente comme une masse cristalline de fines aig. soyeuses associées, fondant à 257-258°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1073; CO^2, 0gr,2790; H^2O, 0gr,0778; C 0/0, 70.91; H 0/0, 8,05. — II. Subst., 0gr,01156; N^2, 0 ,55; T = 22°,5; p = 731 mm; soit N 0/0, 5,18. — III. Subst., 0gr,1949; N^2, 8 ,90; T = 24°; p = 738 mm soit N 0/0, 4,91. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^{3}N$: C 0/0, 70.58; H 0/0, 7,95; N 0/0, 4,84.

Propriétés. — La substance est insoluble dans l'alcali; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré. De même, elle peut être cristallisée aussi du toluène.

Les eaux-mères alcooliques de la réaction, d'où l'on a séparé le mélange ci-dessus, contient encore, à côté de petites quantités des dérivés (XIII) et (XV), une petite quantité de tétraméthyldécahydroacridinedione (XIV). Cette dernière a été séparée de la manière suivante : on évapore les eaux alcooliques à sec et le résidu, par l'extraction avec 100 cc. de benzine bouillante, est libéré des dernières quantités de la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine. La masse insoluble dans la benzine est dissoute dans le minimum possible d'alcool bouillant et ensuite on refroidit la solution : il se dépose encore environ 1gr,5 d'amino-dérivé, fondant à 257°, qui est séparé par filtration. Des eaux-mères alcooliques il se dépose, après un repos de 24 h., environ 0gr,2 de tétraméthyldécahydroacridinedione (XIV) pure, fondant à 267°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,00884 donne 0 ,44 N^2 (H = 728mm,5; T = 25°). — Trouvé : N 0/0, 5,33. — Calculé pour $C^{17}H^{23}O^{2}N$: N 0/0, 5,14.

Cette substance se montre identique avec la tétraméthyldécahydroacridinedione obtenue par Vorländer (*loc. cit.*), par l'action de l'ammoniaque sur la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine ou sur son dérivé hydroxanthénique. En effet la substance se présente en une masse cristalline de fines aig. solubles dans les alcalis et dans l'acide sulfurique avec une fluorescence bleu-vert; de même elle se dissout dans l'acide chlorhydrique avec une coloration jaune, mais sans fluorescence; dans l'eau elle se dissout difficilement avec une fluorescence bleue.

Des eaux-mères alcooliques ci-dessus on peut encore obtenir environ 0gr,2 d'acridinedione-dérivé de la manière suivante : on évapore l'alcool et le résidu sec, par ébullition avec de l'éther acétique, laisse un mélange d'amino-dérivé (XV) et d'acridinedione-dérivé (XIV) qui est séparé mécaniquement. Ce dernier dérivé, recristallisé dans un mélange d'alcool et d'eau devient pur fondant à 267°.

5. *Action de la diméthyldihydrorésorcine sur l'hexaméthylène tétramine en solution aqueuse.*

Formation exclusive de la methylène-bis-diméthyldihydrorésorcine.

A la solution bouillante et limpide de 5 gr. de diméthyldihydrorésorcine dans 300 cc. d'eau distillée, on ajoute graduellement une solution de 0gr,5 d'hexaméthylènetétramine dans 30 cc. d'eau distillée; immédiatement précipite la méthylène-bis diméthyldihydrorésorcine. On chauffe encore pendant 10 minutes le produit de la réaction et on filtre la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine qui s'y est déposée. Celle-ci est lavée à l'eau chaude sur le filtre et séchée.

Rt 86,4 0/0 de la théorie.

La substance ainsi obtenue se dissout complètement dans la benzine bouillante (présence exclusive de la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine) d'où elle se dépose au refroidissement à l'état de pureté, fondant à 190° (épreuve du mélange, faciès cristallin et propriétés).

Des eaux-mères de la réaction, on obtient encore par précipitation avec l'acide chlorhydrique, encore une petite quantité du méthylène-bis-dérivé, qui s'y trouvait à l'état de sel ammoniacal soluble.

Rt 12,7 0/0 de la théorie. Celui-ci est purifié comme ci-dessus.

Rt total du produit de la réaction : 99,1 0/0 de la théorie.

Observation. — Cette réaction nous démontre que la décomposition de l'hexaméthylènetétramine est quantitative.

6. *Action de la phényldihydrorésorcine sur l'hexaméthylène tétramine en solution alcoolique.*

Formation de la méthylène-bis-phényldihydrorésorcine (XVI) et de la diphényldécahydroacridinedione (XVII).

A la solution bouillante d'un gramme d'hexaméthylènetétramine dans 60 cc. d'alcool absolu, on ajoute 5 gr. de phényldihydrorésorcine et on chauffe au B.-M. au réfrigérant à reflux pendant 30 m.: pendant la réaction, il se dégage de l'ammoniaque. On refroidit ensuite le produit de la réaction et on filtre la masse cristalline de la méthylène-bis-phényldihydrorésorcine qui s'y est déposée (3gr,5). Recristallisée du minimum d'alcool, la substance devient pure et se présente en aig. cristallines incolores fondant à 213°.

Analyse. — Subst., 0gr,1312; CO^2, 0gr,3690; H^2O, 0gr,0755; C 0/0, 76,70; H 0/0, 6,39. — Calculé pour $C^{25}H^{24}O^4$: C 0/0, 77,06; H 0/0, 6,18.

La substance ainsi obtenue se montre identique à la méthylène-bis-phényldihydrorésorcine obtenue par Vorländer (*loc. cit.*), par l'action de la formaldéhyde sur la phényldihydrorésorcine (épreuve du mélange, solubilité dans les alcalis, formation du dérivé hydroxanthénique, faciès cristallin dans l'alcool). Les eaux-mères

alcooliques, après 8 h. de repos séparent encore environ 0gr,4 de méthylène-dérivé.

Ces eaux, qui présentent une intense fluorescence verte, par évaporation, laissent un résidu cristallin, formé d'un mélange de méthylène-dérivé, en petite quantité, et de phényldécahydroacridine-dione (XVII); ce mélange est séparé de la même manière que dans le cas précédent.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université
de Cluj (Roumanie.)

N° 67. — Une nouvelle synthèse de l'isoviolanthrone (Isodibenzanthrone); par M. Charles MARSCHALK.

(11.3.1927.)

La constitution de l'isoviolanthrone (II) découvert eu 1904, par Bally (fusion alcaline de la monochlorbenzanthrone), a été établie, ou du moins rendue très vraisemblable, par les travaux de R. Scholl et Seer (*A*. t. **394**, p. 126 ff). Ces savants qui ont réussi à synthétiser son isomère, le violanthrone (dibenzanthrone) par cyclisation de la 4.4'-diphényl-1.1'-dinaphtyl-dicétone, avaient également envisagé la synthèse de ce colorant par le dibenzoylpérylène (*A*., t. **394**, p. 129, 1912).

Leurs essais de cyclisation par le chlorure d'aluminium ont abouti à un résultat négatif.

Zinke et Wolfbauer (1), qui ont repris l'étude du procédé préconisé par Scholl et Seer, ont obtenu la cyclisation du dibenzoylpérylène. Il ne se forme toutefois pas la dibenzanthrone, mais l'isodibenuzanthrone.

Par la suite, Zinke et Wolfbauer ont augmenté les rendements de leur synthèse, par l'addition de substances oxydantes à la cuite au chlorure d'aluminium, dans le but de fixer l'hydrogène dégagé dans cette cyclisation. Ils ont également préparé des pérylène-dicétones dihalogénées et ont obtenu la cyclisation soit par le chlorure d'aluminium anhydre, soit par l'action d'alcalis caustiques à des températures élevées.

Nous avons trouvé que la cyclisation du dibenzoylpérylène de Scholl, Seer et Weitzenbock, *D. ch. G.*, t. **43**, p. 2208, 1910 pouvait être réalisée à très basse température déjà, par l'action d'oxydants doux en milieu sulfurique concentré.

Selon les quantités et la nature de l'oxydant, la présence ou l'absence d'acide borique et la concentration de l'acide sulfurique on obtient des produits de réaction différents.

Lorqu'ou oxyde avec le bioxyde de manganèse ou le sulfate manganique en milieu sulfurique concentré en présence d'acide borique et à — 10-15° C on obtient un colorant à cuve violet qui a toutes les propriétés de l'isoviolanthrone.

(1) *D. ch. G.*, t. 58, p. 323; t. 58, p. 799.

Par la chloruration du colorant brut dans le nitrobenzène il est transformé en un colorant violet rouge, plus brillant encore que l'isoviolanthrone chloré du commerce (Violet indanthrène brillant RR), les impuretés du colorant initial sont éliminées par le nitrobenzène.

Dans des conditions d'oxydation un peu plus énergiques, à température ordinaire, on dépasse le stade d'isoviolanthrone et on obtient en une seule opération un produit d'oxydation qui par l'action de réducteurs faibles se transforme en un produit bleu qui vire au vert olive par les alcalis, ce qui indique la présence d'oxhydryles. Ce produit oxhydrylé qui n'a pas d'intéret comme matière colorante peut être transformé en un colorant solide au lavage et aux hypochlorites par alcoylation (par exemple méthylation). Le produit méthylé teint le coton de sa cuve bleue en belles nuances bleues.

La constitution de ce produit d'oxydation n'a pas encore été étudiée (2).

Il s'agit vraisemblablement d'un dérivé oxhydrylé de l'isoviolanthrone ou d'un mélange de dérivés oxhydrylés.

CO CO

(I) (II)

OC OC

En ce qui concerne le mécanisme de la cyclisation du dibenzoylpérylène, elle est probablement due à la facilité avec laquelle le pérylène et ses dérivés subissent l'action d'agents oxydants, tel que nous l'avons fait remarquer récemment. (Voir *Bull.*, 1927, p. 75.)

On peut donc émettre l'hypothèse qu'il se forme intermédiairement des dérivés du dibenzoylpérylène oxhydrilés en 4 et en 10 qui se cyclisent par la suite en isoviolanthrone par élimination d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

(2) L'oxydation de l'isoviolanthrone à température plus élevée et l'alcoylation des produits oxhydrylés obtenus a été décrits dans les brevets de la Scottish Dyes (Brevet français n° 543.910).

Isoviolanthrone.

Dans un ballon muni d'une bonne agitation mécanique on place : 100 gr. acide sulfurique 100 0/0; 5 gr. acide borique.

On chauffe à 90° pour dissoudre l'acide borique, puis on introduit : 5 gr. dibenzoylpérylène (Scholl, Seer et Weitzenbock, *D. ch. G.*, t. **43;** p. 2208).

On refroidit la solution par un mélange réfrigérant à — 15-10° puis on ajoute 130 gr. d'un mélange de sulfate manganique et d'acide sulfurique concentré correspondant à 0gr,9 d'oxygène actif et refroidi préalablement à — 10° C. (3).

On maintient le mélange agité pendant 5 heures environ à — 10-15°.

On arrête l'oxydation lorsque les prises dans l'eau additionnées de bisulfite deviennent violet foncé à chaud et entièrement solubles dans l'hydrosulfite alcalin en formant une cuve bleu violacée.

Dans le début de l'oxydation on obtient des prises d'essai colorées également en rouge violet, mais qui ne cuvent pas avec l'hydrosulfite alcalin. On obtient également des produits qui cuvent incomplètement quand on emploie trop peu d'oxydant; si l'oxydation dépasse le stade de l'isoviolanthrone, les prises virent à l'olive avec la lessive de soude et les teintures ne résistent plus à l'action des hypochlorites.

La masse de réaction est coulée dans 3 litres d'eau à laquelle on a ajouté 25 cc. de bisulfite de soude. On porte au bouillon, filtre, lave et sèche.

Le produit brut peut être purifié par extraction avec la nitrobenzine ou l'aniline, à chaud, qui ne dissolvent guère que les impuretés.

Le colorant ainsi obtenu forme une poudre microcristalline violet noir. La solution dans l'acide sulfurique concentré est vert bleu vif, dans la nitrobenzine violette avec forte fluorescence rouge. La cuve bleu violette teint le coton en rouge violet. Toutes ces propriétés concordent bien avec celles de l'isoviolanthrone.

Le moyen le plus simple pour éliminer les impuretés du colorant brut consiste à le transformer en milieu nitrobenzénique en son dérivé chloré. Les impuretés restent dans la solution nitrobenzénique et le colorant obtenu par filtration donne sur le coton des teintures qui dépassent en force et en vivacité celle du type commercial du violet indanthrène brillant RR.

Pour la préparation du dérivé chloré on empâte le colorant brut obtenu par oxydation du dibenzoylpérylène avec environ 15 parties de nitrobenzène et l'on fait passer un faible courant de chlore à 60° pendant 1 heure. On filtre après refroidissement, lave à l'alcool et sèche. On obtient 1,4 à 1,5 gr. d'isoviolanthrone chlorée dont la force en teinture est d'environ 150 0/0 du type industriel. La solution dans l'acide sulfurique est verte, sa cuve bleu vif.

(3) Le mél. oxydant est préparé par l'action d'env. 10 p. d'acide sulfurique 100 0/0 sur une partie de bioxyde de manganèse du commerce, en chauffant progressivement de 70 à 140° pendant plusieurs heures.

Dans l'oxydation du dibenzoyl-pérylène en isoviolanthrone on peut également remplacer le sulfate manganique par d'autres oxydants, par exemple, le bioxyde de manganèse. Toutes proportions égales, on emploiera 4^{gr},3 bioxyde de manganèse à 65 0/0 que l'on introduira par petites portions dans l'espace 1 h.

***

Pour la préparation du produit oxhydrylé dont nous avons parlé plus haut, on opère sur les mêmes quantités de dibenzoyl-pérylène et avec les mêmes proportions d'acide sulfurique, d'acide borique et de sulfate manganique, mais à température ordinaire pendant 3-4 heures.

On arrête l'opération lorsque les prises d'essai ne changent plus d'aspect et que les teintures en cuves de ces prises sont complètement détruites par l'eau de Javel. On traite comme dans l'essai précédent.

Le colorant ainsi obtenu forme une pâte bleue violacée, sa solution dans l'acide sulfurique concentré est vert bleue, par dilution avec l'eau on obtient des flocons bleu violacés qui virent à l'olive avec la lessive de soude. Avec l'hydrosulfite alcalin, il donne une cuve bleue; laquelle teint le coton en un olive qui vire au bleu à l'acidage; cette teinture ne résiste pas à l'eau de Javel.

Par méthylation dans la nitrobenzine bouillante avec le sulfate de méthyle et en présence de carbonate de soude, on obtient un colorant à cuve bleu verdâtre solide au chlore et au lavage.

La solution dans la nitrobenzine est bleue et sa cuve également.

Notre méthode de cyclisation par oxydation modérée peut également servir à la préparation d'isoviolanthrones substituées ou de leurs produits d'oxydation, à partir des pérylène-dicétones correspondantes.

Elle donne également un nouvel appui à la constitution du dibenzoyl-pérylène comme étant un dérivé 3 : 9; la synthèse de l'isoviolanthrone de Zinke et Wollbauer rendait cette constitution déjà très probable, néanmoins des migrations de groupements benzoyle sous l'action du chlorure d'aluminium à température élevée n'eurent pas été impossible.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire Scientifique de la Cie Nationale des matières colorantes et Manufactures de Produits Chimiques, Etablissements Kuhlmann; les procédés que nous avons décrits font l'objet d'un brevet français déposé le 5 mars 1926.

N° 68. — Sur la présence du sodium chez les plantes; par MM. Gabriel BERTRAND et J. PERIETZEANU.

(14.3.1927.)

Tous les biochimistes et les phytophysiologistes sont d'accord pour reconnaître le rôle indispensable du potassium dans le développement normal des plantes. En effet, ce métal existe dans

toutes les espèces végétales, dans tous les organes de ces espèces, et, d'autre part, il est impossible d'obtenir une récolte appréciable, par culture en milieu synthétique, en l'absence de potassium.

On est loin d'être aussi bien fixé au sujet du sodium. On ignore même si cet élément existe d'une manière constante dans les tissus des végétaux. Au début du siècle dernier, quand on a commencé à s'apercevoir de l'importance des matières minérales dans la vie des plantes, on a admis, en se basant sur les analogies physico-chimiques du potassium et du sodium, que les deux métaux alcalins devaient se rencontrer dans les espèces végétales et y remplir les mêmes fonctions. Il faut ajouter qu'à cette époque, faute d'une autre méthode d'analyse, on déterminait en bloc les deux métaux dans les cendres, comme on le voit dans un mémoire de Berthier (1), en retranchant du poids total la somme des autres substances que l'on savait évaluer. Cette méthode était tout à fait incapable de confirmer ou d'infirmer la présence concomitante du potassium et du sodium dans les plantes.

On s'est avisé ensuite d'apprécier les proportions des deux métaux alcalins en les transformant, soit en chlorures, soit en sulfates, en dosant l'acide combiné et en calculant, d'après le chiffre trouvé, combien il devait y avoir de potassium et de sodium dans le mélange salin. Cette méthode indirecte pouvait déjà fournir des résultats assez approchés quand il y avait des proportions notables de potassium et de sodium, mais elle ne valait absolument rien lorsqu'un des métaux existait seulement en petite proportion par rapport à l'autre. C'est ainsi que la difficulté d'éliminer les dernières traces de magnésium, la volatilité des chlorures et la décomposition de ces sels par la vapeur d'eau à la température du rouge conduisaient quelquefois, en exagérant la proportion du potassium, à calculer des quantités négatives de sodium. Inversement, la résistance des bisulfates alcalins à passer à l'état de sels neutres tendait à augmenter la proportion de sodium, parfois même à faire trouver ce métal quand il n'y en avait pas.

L'introduction du dosage direct du potassium dans les cendres végétales n'a pas amélioré beaucoup la question du sodium : continuant à rechercher et à doser ce dernier par différence, on n'avait toujours devant soi, à la fin de l'analyse, que la somme des erreurs, en plus et en moins, inhérentes aux méthodes mises en œuvre.

Il n'est donc pas surprenant, dans ces conditions, que divers observateurs soient arrivés à des conclusions divergentes touchant la proportion et même la présence du sodium dans les cendres végétales.

Péligot s'est élevé avec juste raison, en 1867, contre cette manière d'étudier la question du sodium chez les plantes. N'admettant l'existence du sodium dans une cendre végétale que lorsqu'elle y avait été directement démontrée, notamment par la cristallisation différente et très caractéristique des deux sulfates alcalins, dont l'un est anhydre et l'autre efflorescent, il est arrivé à cette conclu-

(1) *Ann. Chim. Phys.* (2), 1826, t. 32, p. 240.

sion « que la cendre fournie par l'incinération de la plupart des végétaux est exempte de sodium. ».

C'est ainsi qu'il n'en a pas trouvé dans les produits suivants : « le blé (grain et paille, examinés séparément); l'avoine (idem); la pomme de terre (tubercules et tiges); les bois de chêne et de charme; les feuilles de tabac, de mûrier, de pivoine, de ricin; les haricots; le souci des vignes; la pariétaire; la *Gypsophila pubescens;* le panais (feuilles et racines). Il en a vainement cherché, enfin, dans le *Chenopodium quinoa* et dans les épinards, plantes voisines de l'arroche, de l'*Atriplex hasta*, du *Chenopodium murale*, de la tétragone et de la betterave, dont les cendres renferment une quantité notable de soude » (2).

Au point de vue qualitatif, la méthode de Péligot donnait des résultats certains chaque fois qu'il y avait suffisamment de sodium, mais elle n'était pas assez sensible pour déceler de petites quantités du même métal en présence de beaucoup de potassium. Au point de vue quantitatif, elle était pour ainsi dire sans valeur.

Ces considérations nous ont engagés à reprendre l'étude de la question à l'aide d'une méthode directe de séparation du sodium.

Parmi les méthodes que nous avons essayées, celle qui nous a donné les meilleurs résultats repose sur la réaction de Streng, c'est-à-dire sur la précipitation de l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium (3). En suivant, à très peu près, la technique mise au point par Blanchetière (4), nous avons réussi à doser des quantités aussi petites que $0^{mgr},25$ à $2^{mgr},50$ de sodium à environ $0^{mgr},01$ près, même en présence d'une quantité assez importante de potassium.

Nous avons toujours pris la précaution de laver à l'eau distillée, rapidement mais à plusieurs reprises, les plantes ou parties de plantes que nous voulions analyser, afin de les débarrasser des poussières déposées à leur surface, poussières pouvant, d'après une observation de Péligot (5), renfermer du sodium. Nous enlèvions l'eau de lavage en pressant légèrement entre des feuilles de papier à filtre et pesions pour avoir le poids de la matière fraîche. Les échantillons étaient ensuite séchés à + 100°, jusqu'à poids constant. Pour déterminer les cendres, nous avons opéré dans une capsule de platine, au four à moufle, à la température du rouge à peine visible, avec éloignement temporaire des sels solubles aussitôt la carbonisation réalisée, comme cela se pratique dans la méthode en deux temps.

Pour le dosage du sodium, un volume connu (en général 10 cc.) de la solution aqueuse des cendres a été neutralisée par l'acide acétique, débarrassé de son acide phosphorique à la centrifuge par l'acétate d'urane et précipité, dans une capsule de quartz, par le réactif de Streng. Les cristaux de l'acétate triple ont été recueillis dans un creuset de Gooch, lavés et séchés à + 110°, selon

(2) *C. R.*, 1867, t. 65, p. 729.
(3) *Zeit. anal. Chem.*, 1884, t. 23, p. 115; *Chem. Cent.*, 1886, p. 488.
(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 807.
(5) *C. R.*, 1869, t. 69, p. 1269.

la technique rappelée plus haut. Ils renferment alors 1,655 0/0 de leur poids de sodium.

Plantes ou parties de plantes analysées	Teneur en sodium 0/0 de		
	Mat. fraîche	Mat. sèche	Cendres
Marronier (*Aesc. hipp.* L.) (fruits)	0,0008	0,0017	0,071
Fusain du Japon (*Evon. jap.* L.) (feuilles)	0,0007	0,0023	0,016
Lilas (*Syr. vulg.* L.) (feuilles)	0,0008	0,0027	0,024
Troène (*Lig. vulg.* L.) rameaux feuillus)	0,0007	0,0030	0,037
Lierre (*Hed. hel.* L.) (feuilles)	0,0010	0,0032	0,030
Sureau (*Samb. nig.* L.) (feuilles)	0,0007	0,0034	0,024
Poirier (*Pyr. comm.* L.) (feuilles)	0,0014	0,0034	0,027
Mûrier blanc (*Mor. alb.* L.) feuilles)	0,0007	0,0035	0,036
Chélidoine (*Chel. maj.* L.) (partie aérienne)	0,0007	0,0039	0,036
Achillée (*Ach. mill.* L.) (partie aérienne)	0,0006	0,0061	0,036
Aucuba (*Auc. jap.* L.) (feuilles)	0,0015	0,0064	0,095
Luzerne (*Med. sat.* L.) (partie aérienne)	0,0012	0,0066	0,057
Marronier (*Aesc. hipp.* L.) (feuilles)	0,0021	0,0070	0,056
Ortie (*Urt. ur.* L.) (partie aérienne)	0,0012	0,0080	0,034
Haricot (*Phas. vulg.* L.) (feuilles)	0,0012	0,0091	0,050
If (*Tax. bacc.* L.) (rameaux feuillus)	0,0032	0,0108	0,135
Iris (*Ir. germ.* L.) (feuilles)	0,0017	0,0149	0,108
Ulva lactuca L.	0,0062	0,0315	0,154
Rhodynemia palmata L.	0,0054	0,0372	0,485
Maïs (*Zea mays* L.) (tiges)	0,0050	0,0393	0,356
— — (racines)	0,0070	0,0413	0,591
— — (graines)	0,0180	0,0414	1,962
— — (feuilles)	0,0093	0,0438	0,240
Paturin (*Poa prat.* L.) (partie aérienne)	0,0138	0,0770	0,662
Tabac (*Nic. rust.* L.) partie aérienne)	0,0129	0,1897	0,839
Scorzonère (*Sc. hisp.* L.) partie aérienne)	0,0228	0,2607	1,274
Chardon (*Cir. arv.* Scop.) (partie aérienne)	0,0250	0,2941	1,363
Plantain (*Plant. maj.* L.) feuilles	0,0464	0,3314	2,374
Chou (*Brass. ol.* L.) (feuilles)	0,0360	0,3813	2,092
Laminaria saccharina L.	0,0411	0,5757	3,264
Tabac (*Nic. rust.* L.) feuilles)	0,0382	0,5823	2,331
Mauve (*Malv. rot.* L.) (partie aérienne)	0,1085	0,6129	3,687
Pelvetia canaliculata Dec. et Thur	0,3644	1,5183	8,221
Zostère (*Zost. mar.* L.) (tiges feuillues)	0,5471	3,5070	16,782

Les dosages ont porté sur 35 plantes ou parties de plantes dont plusieurs ont été choisies parmi celles qui avaient été signalées

comme exemptes de sodium. Dans toutes, comme on le voit en examinant le tableau ci-joint, nous avons trouvé des proportions dosables du métal alcalin. Ces proportions varient d'ailleurs beaucoup d'une espèce à une autre, dans un rapport qui oscille de 1 à plus de 1000 dans les échantillons que nous avons analysés. Les chiffres extrêmes vont, en effet, *pour la matière fraîche*, de 0,0006 0/0 (Achillée, partie aérienne) à 0,547 0/0 (Zostère, feuilles); *pour la matière sèche*, de 0,0013 0/0 (Marronnier, fruit) à 3,507 0/0 (Zostère); et, *pour les cendres*, de 0,016 0/0 (Fusain du Japon, feuilles) à 16,78 0/0 (Zostère).

Il semble, d'après ces premiers résultats, que le sodium existe chez toutes les plantes.

N° 69. — Sur la possibilité de préserver les vins des fermentations secondaires au moyen de « vaccins » préparés à l'aide de cultures de saccharomyces ellipsoïdeus et sur quelques cas de non efficacité apparente de cette méthode; par M. Ph. MALVEZIN.

(18.3.1927.)

En 1901, alors que je terminais mes études à Nancy où le regretté M. Jacquemin avait bien voulu m'ouvrir l'accès de ses laboratoires de Malzeville, je commençais quelques essais d'une méthode de stérilisation basée sur des alternances de chauffages à température assez élevée (60 à 65°) et de réeusemencements. J'essayais ainsi de discipliner et de rendre utilisable en Œnologie une vieille observation des viticulteurs girondins consistant dans le fait qu'une fermentation qui s'arrête par suite surtout d'une trop grande élévation de température, ne repart qu'avec la plus grande difficulté même sur copieux ensemencement.

Les résultats obtenus sur moûts artificiels furent encourageants et j'émis à ce moment l'idée qu'il se formait des poisons spécifiques dans le milieu traité et prononçais même le mot de *vaccin* que je répétais l'année suivante dans mon ouvrage : « Etudes sur la viti-viniculture » où je prévoyais la vaccination des vignes avec des toxines anticryptogamiques.

Pourtant poursuivant mes essais sur les moûts et les vins dans la pratique courante je crus finalement que la stérilisation du milieu liquide était due uniquement à une sorte de tyndallisation et ne poussais pas plus avant ces recherches.

Un peu plus tard, en 1906, mon attention fût à nouveau attirée sur ce sujet par uu travail de M. Lucien Lévy intitulé : « Peut-on utiliser dans la pratique les lois de l'immunité (*Bull. A. des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie*, t. **24**, p. 641, nov. 1906). M. Lévy écrivait eu effet : « On n'a pas établi que dans une fermentation alcoolique, par exemple, infectée d'une bactérie, la dose d'alcool croit par suite de l'infection pour tenter de l'arrêter. Si ce phénomène était établi, il serait le pendant du pouvoir bactéricide des humeurs. »

Je fis immédiatement quelques expériences dans ce sens, mais sans obtenir de résultats nets et j'abandonnais définitivement ces recherches pour me consacrer à des travaux d'un autre ordre tout en restant convaincu que l'on aboutirait tôt ou tard, dans cette voie à laquelle l'illustre Duclaux me semblait ouvrir une entrée catégorique lorsqu'il écrivait : « Un milieu de culture qui a nourri une première fois un microbe ne le laisse plus pousser à nouveau quand on l'y réensemence après filtration ou stérilisation. Il est vacciné contre lui. » (Duclaux, « Traité de Microbiologie », t. **I**, p. 53.)

On retrouve, du reste, au cours de son « Traité de Microbiologie », une foule de citations du même ordre entre autres celle de la p. 469, t. **I**, où ce savant écrit : « Influence du chauffage. Suivons cette idée qui attribue l'immunité relative des eaux de l'Ourcq à des matières vaccinales ou toxiques qu'y aurait déposées un premier développement. Que peuvent être ces substances? M. Miquel a montré qu'il y en avait de volatiles ou de destructibles par la chaleur, et d'autres qui sont fixes. Une eau qui ne donne pas de multiplication microbienne les premiers jours prend cette propriété quand on l'a soumise à l'ébullition. Et d'autre part, quand on évapore à douce température, sans dépasser 30 à 35°, une eau de l'Ourcq, la solution concentrée qu'on obtient peut, introduite dans l'eau de Vanne, enlever à celle-ci la faculté de favoriser la multiplication de ses microbes. »

Aucun travail conduit dans cette voie ne paraît cependant, à ma connaissance du moins, avant la communication de M. H. Boulard présentée à l'Académie des Sciences le 7 juin 1926 par M. le professeur Lindet et, le 9 juin à l'Académie d'Agriculture par M. le docteur Roux.

Dans ces deux intéressantes notes l'auteur indique comment il est arrivé à empêcher définitivement toute fermentation dans un liquide tel qu'un moût de vin tenant en solution, par exemple, 200 grammes de sucres fermentescibles par litre.

On provoque une première fermentation par la méthode habituelle puis, lorsque la fermentation est bien déclarée et que 20 à 30 grammes de sucre ont été transformés en alcool on chauffe le liquide pendant une heure aux environs de 45 degrés. On refroidit pour ramener à température de fermentation puis on ensemence à nouveau. « Il suffit en général, écrit M. Boulard, de 3 opérations de ce genre pour arrêter toute fermentation et pour rendre le liquide infermentescible même après addition d'une quantité importante de levures ».

Il y avait en germe dans cette note, mes essais de 1904, qui ne furent d'ailleurs pas publiés et que M. Boulard ne pouvait, par suite, connaître, et il y avait en puissance, la notion de vaccination et l'auteur s'en explique d'ailleurs lorsqu'il écrit : «... autrement dit par cette méthode on peut vacciner un liquide quelconque et prévenir son envahissement ultérieur par un ferment déterminé. »

L'idée qui vient immédiatement à l'esprit en considération de ces résultats, s'ils sont constants ; et l'expérience prouve qu'ils le

sont, est de tenter la préparation du ou des vaccins spécifiques hors du milieu à traiter pour les y introduire ensuite sans avoir besoin de faire subir à ce milieu tout entier les actions physiques propres à déterminer la formation des toxines vaccinales.

Au point de vue œnotechnique, en effet, la répétition de chauffages à 45° ne va pas sans inconvénients, de plus le traitement est long, délicat, peu à la portée des installations souvent rudimentaires dont disposent les techniciens du vin.

C'est des tentatives faites en vue de l'obtention extemporanée d'un *vaccin* anti-ferment et des résultats obtenus par son application qu'il va être question maintenant.

Un premier essai de préparation de vaccin a eu lieu de la façon suivante :

1000 cc. de moût naturel de vin disullités ont été d'abord portés à une teneur de 250 grammes de sucre interverti et additionnés de 0,20 de phosphate d'ammoniaque.

On a ensuite incorporé à ce moût 10 grammes de levure de vin (saccharomycès ellipsoïdeus) sèche. Le tout mis à l'étuve à + 20-25° était laissé en pleine fermentation pendant 2 jours.

On chauffait ensuite pendant une heure à 45°.

On recommençait trois fois cette alternance de mise en fermentation et de chauffage à + 45°.

Finalement le produit obtenu était filtré puis concentré dans le vide à + 35-40° au 1/3 de son volume.

Le vaccin ainsi obtenu, très limpide, était injecté à l'aide d'une seringue, dans le liquide à préserver.

Le liquide d'expérience était constitué par le même moût ayant servi à la préparation du vaccin que l'on traitait comme suit :

1° Filtration sur kaolin; 2° injection au vaccin.

Les doses employées variaient de 11 à 44 cc. de vaccin pour 200 cc. de liquide d'expérience; c'est-à-dire variaient de 5,5 à 22 0/0.

Plusieurs expériences du même ordre ne donnèrent que des retards à la fermentation oscillant entre 2 et 11 jours à l'étuve à + 20-25°.

En présence de ces résultats décevants, j'essayais la préparation du vaccin en partant des levures mises dans le commerce sous forme de liquides nutritifs fortement ensemencés telles que les levures de l'Institut La Claire de Dijon.

Ces liquides dont la composition est constante et qui sont ensemencés avec un poids constant de levures pures sélectionnées sont répartis dans des ballons d'égale capacité et portés une première fois à + 25°. Une fermentation intense se déclare que l'on laisse se poursuivre jusqu'à transformation d'au moins 150 grammes de sucre.

On chauffe alors pendant une heure à 45°.

On ensemence à nouveau à l'aide de levain en activité et laisse fermenter 24 heures à + 25° puis chauffe de nouveau à + 45° pendant une heure et ainsi de suite jusqu'à ce qu'un dernier ensemencement ne provoque plus aucune fermentation.

On laisse alors refroidir la masse qui dépose abondamment. Le liquide décanté et encore très trouble constitue le vaccin.

Les premiers essais de cette dernière préparation eurent lieu en octobre 1926 et portèrent tout d'abord sur des vins nouveaux de la récolte 1926 en provenance de Monbazillac (Dordogne) cela dans le but de me rapprocher le plus possible de la pratique.

Une vingtaine d'expériences de laboratoire aux doses de 1, 0,5 et 0,1 cc. pour 200 furent entièrement concluantes, c'est-à-dire que les ballons vaccinés puis ensemencés 24 heures après des doses doubles et même quintuples de levain et maintenus à l'étuve pendant un mois à + 23-25° ne présentèrent aucune trace de fermentation.

Transportés dans la pratique ces résultats se confirmèrent rapidement sur plus de mille hectolitres de vins nouveaux dont chaque fois des échantillons furent prélevés, ensemencés et soumis pendant un mois à l'épreuve de l'étuve incubatrice électrique.

Au cours de ces expériences quelques résultats, au premier abord discordants, furent enregistrés et j'eus à en rechercher la cause.

Dans un essai fait le 21 décembre 1926 sur des vins en fûts et dont des échantillons avaient été portés au laboratoire en même temps que des témoins, on constatait, au bout d'un mois de séjour à l'étuve du vin vacciné, et sans qu'aucune fermentation apparente ne se soit manifestée, une perte de sucre au Fehling de près de moitié de la dose primitive (9gr,16 au lieu de 22).

Cependant aucune formation appréciable d'alcool. L'analyse révéla dans cet échantillon une abondante prolifération de *ferment mannitique* aux grossissements de 600/1 et de 900/1.

La maladie de la mannite se trouva confirmée par une abondante cristallisation de ce sucre par évaporation du vin à froid.

En dehors de ce cas typique d'envahissement du milieu par le ferment mannitique j'ai eu à observer quelques autres cas que j'appellerai pseudo-aberrants, tous de même nature.

Ils se sont produits dans des cas identiques.

Il s'agissait de vins édulcorés avec des moûtés à zéro et maintenus indemnes par de fortes doses de SO^2 (0,100 à 0,110 de SO^2 libre par litre).

De tels vins vaccinés puis ensemencés et portés en étuve à + 25-28° présentent fréquemment, au bout de temps variables, des symptômes de fermentation. D'abondantes bulles de CO^2 montent vers la surface et le phénomène se poursuit, en se ralentissant de plus en plus, pendant quelques heures puis s'arrête brusquement.

Le liquide analysé à ce moment indique toujours une disparition quasi-totale de SO^2 libre, une diminution du poids de sucre oscillant entre 1,5 et 1,7 par litre et une augmentation du degré alcoolique comprise entre 0gr,64 et 0gr,80 par litre (0°,08 à 0°,1).

A quoi attribuer ce phénomène? Vraisemblablement à ceci :

On peu schématiser l'action d'un antiseptique chimique, celle de SO^2 en l'espèce, par la formule :

$$\underset{\text{Masse fermentescible}}{M.N.K} = \underset{\text{Masse antiseptique}}{M'.N'.K'}$$

où M, N et K représentent les facteurs ferments, nourriture, constantes favorables et M'N'K' les facteurs antiseptiques de natures diverses ajoutant leurs actions.

Dans le schéma d'équilibre ci-dessus il n'y a pas fermentation. Elle n'a pas lieu non plus si l'on fait $M'N'K' > M.N.K.$ mais la fermentation se déclare forcément si M'N'K' devient plus petit que M.N.K.

Dans ces conditions. si, comme l'analyse l'a prouvé le séjour en étuve à + 25-28° en ballon ouvert (simplement obturé au coton), un départ de SO^2 s'est produit, si, d'autre part, une partie s'est combinée, devenant ainsi inactive, les jeunes levures annihilées mais non tuées, trouvant réalisées les conditions $M.N.K. > M'N'K'$ sont parties en fermentation et celle-ci aurait dû se poursuivre normalement.

Cependant le vaccin, poison biologique, toxine spécifique, commence à faire sentir son action d'autant plus fortement que les jeunes levures approchent de l'état adulte. Les toxines imprègnent l'enveloppe des cellules microbiennes sans doute en fonction de leur surface et de leur perméabilité (A. Fernbach, M. Schœn et Motohichi Mori, *Annales de la Brasserie et de la Distillerie*, 1927, n° 15, p. 226) et la fermentation s'arrête alors définitivement.

Je ne donne, bien entendu, cette explication que sous bénéfice d'inventaire, mais elle est en accord avec les faits observés et se trouve corroborée du fait que des moûts ou des vins, n'ayant jamais été sulfités, mais simplement vaccinés, ne présentent jamais le phénomène qui vient d'être décrit, même après copieux ensemencement par levain actif.

Il résulte de ce travail, qui s'appuie sur de longues recherches expérimentales :

a) Qu'il est possible de préserver les vins de toute fermentation secondaire au moyen de *vaccins* biologiques convenablement préparés.

b) Que les quelques cas observés d'inefficacité apparente semblent se résumer à deux cas d'espèce, faciles à prévoir et à éviter.

N° 70. — Sur quelques perfectionnements du nouvel ébullioscope; par M. W. SWIETOSLAWSKI.

(18.3.1927.)

Il y a quelques années nous avons publié avec M. Romer (1) la description d'un nouvel appareil ébullioscopique, basé sur les

(1) W. Swietoslawski et W. Romer, *Bull. de l'Acad. Polonaise des Sc.* A, 1924, p. 59.

mêmes principes que l'ébullioscope de Cottrell (2), mais d'une construction modifiée et notablement plus simple. Nous nous en sommes servis pendant deux ans pour des recherches et des buts différents et nous nous sommes assurés de sa parfaite utilité; pourtant quelques petits perfectionnements ont été apportés à sa construction. Les dessins ci-joints représentent deux appareils dont l'un (*fig.* 1) est destiné aux travaux des étudiants, tandis que le second (*fig.* 2) est adapté spécialement aux mesures de précision.

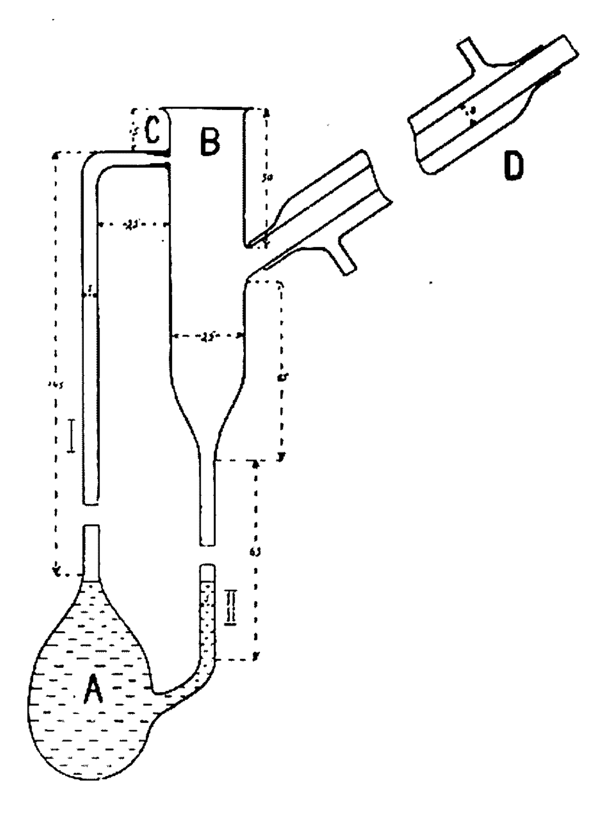


Fig. 1

Notre appareil se compose d'un vase d'ébullition sphéroïdal A contenant le liquide et d'un tube B. Un thermomètre est placé dans l'espace B et le tube B est joint au vase A par les tubes I et II, ainsi que le montrent les figures.

Le liquide qui se trouve en ébullition dans le vase A est continuellement soulevé par la vapeur et projeté dans la cuvette du thermomètre. Un petit rétrécissement du tube I (partie C du tube I) produit une projection énergique. Une assez grande variation de la

(2) F. G. Cottrel, *J. Amer. chem. Soc.*, 1919, t. **41**, p. 721.

vitesse d'ébullition ne provoque aucun changement perceptible de la température d'ébullition.

La température d'ébullition reste constante tout le temps voulu autant que la pression atmosphérique reste invariable, elle varie régulièrement avec le changement de la pression.

L'appareil est tellement sensible que même eu transportant l'ébullioscope de la table au plancher on constate une différence de la température d'ébullition d'une solution aqueuse + 0,002°, ce qui répond à une variation de la hauteur de 0,7 m.

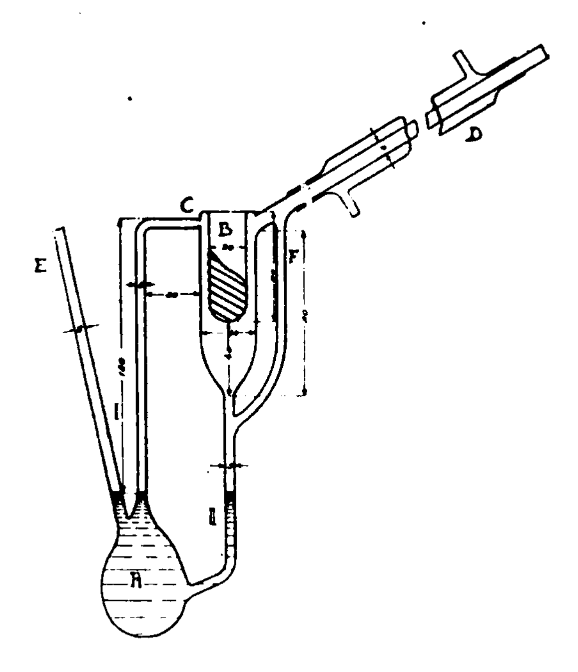


Fig. 2.

Le grand avantage du second appareil (*fig.* 2) consiste en l'absence totale d'un bouchon quelconque ou d'un joint rodé. Les mesures de la température sont faites au moyen d'un thermomètre introduit dans une éprouvette, soudée au bord supérieur du récipient B. Dans l'éprouvette se trouve du mercure dans le but d'augmenter la conductibilité thermique. La partie de l'éprouvette engagée dans le récipient B est entourée d'une spirale de verre pour faciliter l'écoulement du liquide bouillant. Une tubulure latérale E sert à remplir l'ébullioscope et à l'introduction de la substance. Les dimensions de cette tubulure peuvent être choisies arbitrairement. S'il le faut, la tubulure peut être munie d'une fermeture rodée; pourtant, dans le cas de mesures de précision, il faut la fermer par une soudure. Dans l'appareil en question, le tube con-

duisant au réfrigérant est soudé à la partie supérieure du récipient B, toutefois pour éviter son refroidissement par le liquide venant du réfrigérant, on a soudé un autre tube F destiné à ramener le dissolvant condensé à la partie inférieure de l'ébullioscope. Les dimensions indiquées sur le dessin sont données en mm. Elles ont été jugées les plus appropriées à l'usage courant, pourtant en se servant des liquides légers, dont la tension superficielle serait faible, le diamètre des tubes I et II doit être diminué en conséquence.

M[lle] J. Bobinska a examiné minutieusement le fonctionnement de cet appareil en prenant les mesures de température dans ses différentes parties. Il en découle qu'à la partie A la température varie suivant les dimensions de l'appareil, sa hauteur, le mode de chauffage, pourtant déjà dans le tube I à la hauteur du rétrécissement C (*fig.* 2) la température est indiquée à la température réelle de l'ébullition, qu'on perçoit dans l'éprouvette soudée à la partie B. L'espace nuisible de notre appareil est petit, ce qui a été démontré par les mesures faites simultanément avec deux ébullioscopes dont les boules A étaient de dimensions différentes. Par ce fait, les corrections spéciales de différence de concentration à la suite de l'évaporation partielle du dissolvant ne sont indiquées que dans le cas de très fortes concentrations.

L'exactitude des résultats est tellement grande que depuis un certain temps nos mesures de la pression atmosphérique sont faites à l'aide de cet ébullioscope avec une précision de $\pm 0^{mm},03$, donc une précision qui est difficile à atteindre avec un baromètre à mercure à cause de son inertie.

(Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.)

L'ONDE EXPLOSIVE DANS LES MÉLANGES GAZEUX

Conférence faite devant la Société chimique de France le 8 avril 1927.

Par P. LAFFITTE

Assistant à la Sorbonne.

Monsieur le Président,
Mesdames, Messieurs,

J'ai été assez long avant de me décider à prendre la parole devant vous sur l'onde explosive dans les mélanges gazeux, car c'est un sujet qui pour certains relèverait plutôt de la Physique que de la Chimie. Cependant si c'est avec l'aide de méthodes physiques que l'on étudie la nature et les propriétés de l'onde explosive, c'est bien une réaction chimique qui se propage dans l'onde explosive; et d'ailleurs les méthodes physiques interviennent chaque jour davantage et avec succès dans l'étude des phénomènes chimiques. D'autre part les expérimentateurs qui ont étudié l'onde explosive, depuis Berthelot et Vieille qui l'ont découverte, ont toujours été considérés comme des chimistes. C'est pourquoi j'espère que le sujet que j'ai choisi pour cette Conférence est susceptible de vous intéresser (1).

La propagation de la combustion dans les mélanges gazeux combustibles peut avoir lieu suivant deux modes différents. Dans le premier elle se fait par transmission de la chaleur d'une tranche du mélange à la suivante : c'est le mode de *propagation par conductibilité.* Il correspond à la *déflagration* du mélange combustible. Son mécanisme est le suivant : une tranche du mélange combustible transmet en brûlant une certaine quantité de chaleur à la tranche suivante, dont la température s'élève par conséquent ; lorsque cette température a atteint une valeur déterminée, cette nouvelle tranche du mélange brûle à son tour, et ainsi de suite.

(1) Les chiffres entre crochets se rapportent aux références bibliographiques rassemblées à la fin de cet exposé.

On voit que la vitesse de propagation de la combustion dépendra de la vitesse à laquelle se transmettra la chaleur d'une tranche d'explosif à la suivante, c'est-à-dire, entre autres facteurs, de la conductibilité du mélange, de sa chaleur spécifique, ainsi que des surfaces refroidissantes du récipient dans lequel a lieu la combustion. Par conséquent la vitesse de combustion d'un mélange gazeux aura une valeur déterminée dans chaque cas particulier. Cette vitesse est de l'ordre de quelques mètres. ou même de quelques dizaines de mètres par seconde, comme l'ont montré les expériences de Mallard et Le Chatelier [13].

Mais en 1881-1882, Berthelot et Vieille [10] mesurèrent des vitesses de beaucoup supérieures à celles-là. Ils furent ainsi conduits à envisager un nouveau mode de propagation des phénomènes explosifs : la propagation par onde explosive, dont le mécanisme est le suivant : une tranche du mélange gazeux étant amenée à une pression élevée, il en résulte que sa température croît jusqu'au moment où le mélange ayant atteint sa température d'inflammation, la combustion a lieu. Cette tranche comprime à son tour la tranche suivante qui brûle également. et ainsi de suite, de sorte que dans l'onde explosive, la combustion se transmet au fur et à mesure de la propagation d'une pression élevée. Il y a ainsi juxtaposition du phénomène mécanique et du phénomène chimique, c'est-à-dire que l'onde explosive est caractérisée par la réunion de l'ébranlement mécanique et de la flamme.

De même qu'à la propagation de la combustion par conductibilité correspond la déflagration, de même à l'*onde explosive* correspond la *détonation* du mélange explosif.

Une fois l'existence de cette onde explosive mise en évidence. Berthelot et Vieille reconnurent rapidement que sa vitesse de propagation est constante pour un mélange donné [8].

Les méthodes d'étude de l'onde explosive.

Avant d'étudier les propriétés de l'onde explosive nous allons décrire rapidement les méthodes utilisées dans les recherches sur l'onde explosive. Toutes sont dérivées des deux suivantes.

La première, celle de Berthelot et Vieille est une méthode d'enregistrement chrono-électrique [6] dont le principe est le suivant. A l'intérieur du tube dans lequel se propage le phénomène explosif se trouve à une distance déterminée (40 m. en général) deux feuilles très minces d'étain parcourues par un courant électrique qui est interrompu au moment du passage du phénomène explosif; cette interruption est rendue instantanée à l'aide d'un très petit grain de fulminate de mercure. Le passage de l'onde explosive est enregistré à l'aide d'un chronographe qui permet d'apprécier l'intervalle de temps compris entre les deux interruptions du courant électrique, et par conséquent de connaître la vitesse de propagation du phénomène explosif entre les deux points où le circuit est interrompu par l'explosion.

A l'époque où Berthelot et Vieille faisaient leurs expériences sur les mélanges détonants, Mallard et Le Chatelier avaient également

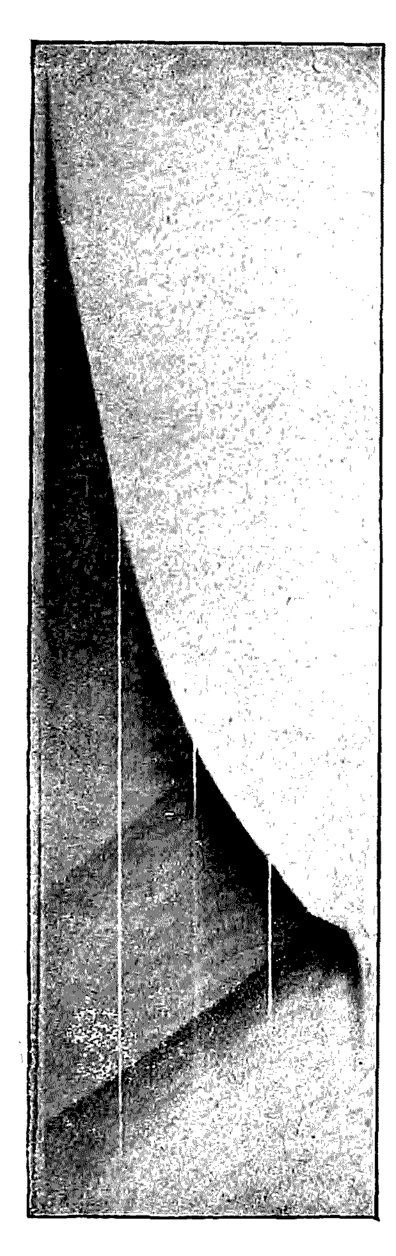


Fig. 1. — Combustion du mélange $CS^2 + 2O^2$ dans un tube de 2 m. de longueur et de 33 mm. de diamètre. Des papiers opaques ont été collés sur le tube tous les 50 cm.

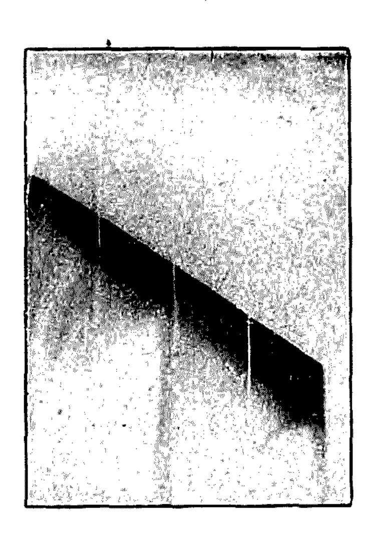


Fig. 2. — Propagation de l'onde explosive dans un tube de 2 m. de longueur et de 24 mm. de diamètre (mélange $CS^2 + 3O^2$).

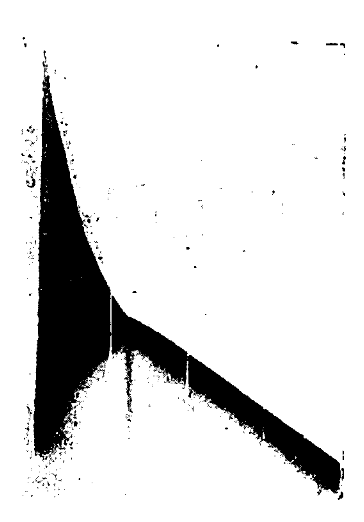


Fig. 4. — Formation de l'onde explosive dans un tube de 25 mm. de diamètre (mélange $CS^2 + 3O^2$).

entrepris des recherches sur la combustion des mélanges gazeux. Ils eurent l'idée d'étudier l'onde explosive par une méthode d'*enregistrement photographique* [13]. Le principe de leur méthode est le suivant : un appareil photographique est disposé en face du tube de verre horizontal dans lequel a lieu l'explosion. La plaque est fixée sur un cadre vertical à coulisses le long duquel elle tombe en chûte libre. Elle déclanche l'allumage électrique du mélange gazeux au moment de son passage devant l'objectif. La vitesse est donnée par la hauteur de chûte de la plaque. L'image de la flamme qui parcourt le tube s'enregistre ainsi sur la plaque sous forme d'une ligne plus ou moins courbe (*planche I*, *fig.* 1). L'inclinaison de la tangente à cette courbe en un point donné permet de calculer la vitesse de propagation du phénomène explosif en ce point. Si cette vitesse de propagation est uniforme, comme c'est le cas pour l'onde explosive, l'image est limitée par une ligne droite (*planche I*, *fig.* 2).

La méthode de Berthelot et Vieille leur a permis de déterminer avec précision la vitesse de l'onde explosive. Mais la formation de l'onde, les particularités de sa propagation et la plupart de ses propriétés n'ont pu être étudiées que par l'enregistrement photographique du phénomène [13 et 16]. C'est pourquoi la méthode de Mallard et Le Chatelier est actuellement employée d'une manière à peu près générale dans l'étude des phénomènes explosifs (Dixon, Campbell, Payman, Bone, Egerton et Gates, etc.).

Dans mes recherches j'ai employé un cylindre tournant sur la surface duquel est appliqué un papier sensible au gélatino-bromure d'argent [29]. Ce cylindre est entraîné par un moteur électrique qui permet d'obtenir des vitesses de rotation correspondant à une vitesse linéaire de déplacement du film de 45 mètres par seconde. Cette vitesse est mesurée par une méthode chrono-électrique dont le principe est le suivant. Sur l'axe du cylindre photographique se trouve un petit disque dont une moitié est en laiton et l'autre en fibre non conductrice : le courant d'un accumulateur est ainsi interrompu à chaque tour et les interruptions sont reproduites à l'aide du stylet d'un signal de Deprez sur un papier noirci enroulé sur un cylindre enregistreur. Un autre signal de Deprez inscrit à côté les vibrations d'un diapason donnant le centième de seconde. On déduit aisément de ces deux tracés la vitesse de rotation du cylindre photographique. La figure 3 représente schématiquement l'ensemble de cette installation.

Nous allons voir maintenant comment, à l'aide de ces méthodes, on a étudié d'abord la naissance de l'onde explosive et ensuite la propagation de cette onde.

La formation de l'onde explosive.

Pour que l'onde explosive puisse prendre naissance dans un mélange combustible il faut d'abord que la composition de ce mélange soit comprise entre certaines limites qu'on appelle *limites de détonation*. Il existe peu de déterminations précises de ces limites de détonation, alors que pour la plupart des mélanges combustibles on connaît fort bien les limites de combustion, qui en

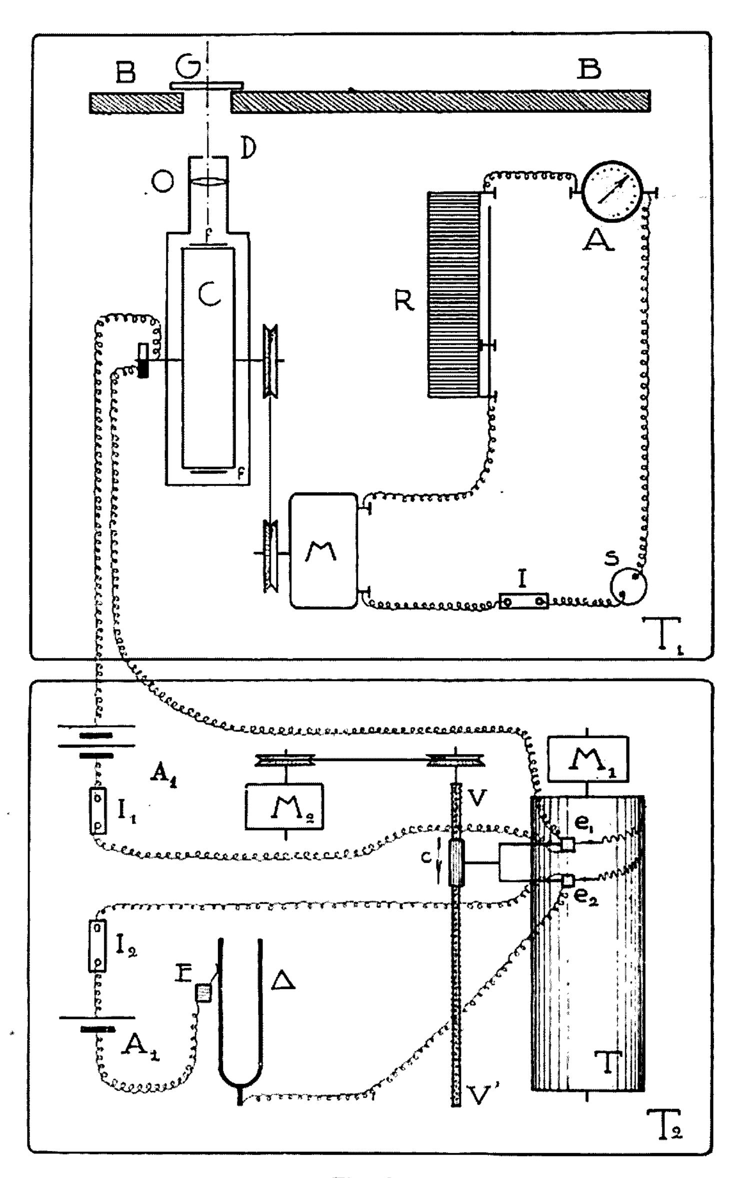


Fig. 3.

sont d'ailleurs très différentes. Pour un mélange gazeux donné les limites de détonation sont comprises à l'intérieur des limites de combustion. Ainsi, d'après Berthelot [1 et 9], la limite inférieure de détonation pour l'oxygène et l'oxyde de carbone existerait au delà des mélanges renfermant moins de 40 0/0 d'oxyde de carbone, tandis que la limite de combustion ordinaire est située aux envi-

rons de 20 0/0. De même la limite de détonation inférieure des mélanges oxyhydriques est située vers 22 0/0 d'hydrogène, tandis que la limite de combustion ordinaire pour les mélanges d'hydrogène et d'oxygène se trouve aux environs de 6 0/0 d'hydrogène.

Un certain nombre de mélanges gazeux combustibles ne donnent jamais naissance à une onde explosive : tels sont les mélanges de gaz d'éclairage et d'air, ainsi que les mélanges d'un grand nombre de carbures d'hydrogène ou d'alcools avec l'air. Au contraire, la plupart des mélanges de carbures acycliques avec l'oxygène donnent une onde explosive, même pour des compositions du mélange gazeux assez éloignées de la composition théorique de combustiou totale.

Lorsqu'on enflamme un de ces derniers mélanges dont la composition est telle que l'on puisse avoir l'onde explosive, celle-ci ne se développe pas aussitôt [15]. Si l'on opère dans un tube cylindrique, celui-ci est d'abord parcouru par une flamme dont la vitesse de propagation va en croissant, puis à un moment donné l'onde explosive prend brusquement naissance sans qu'il y ait continuité entre la vitesse de propagation de la flamme et la vitesse de l'onde explosive *(planche I. fig. 4)*. A partir de ce moment, elle se propage dans le tube à une vitesse rigoureusement uniforme. Nous avons déjà vu que l'onde explosive était formée par la juxtaposition d'une oude de compression et d'une onde de combustion. L'onde explosive prend donc naissance au moment où les fronts de ces deux ondes coïncident. Au moment où le mélange est enflammé, la dilatation des gaz brûlés dans la première tranche gazeuse comprime la tranche suivante, avant que celle-ci ne soit enflammée : une onde de compression précède donc l'onde de combustion. Puisque la vitesse de l'onde de combustion va en s'accélérant — comme cela est visible sur les photographies, — il arrive un moment où celle-ci rejoint l'onde de compression : c'est le moment où naît l'onde explosive.

Sur la photographie reproduite par la figure 4 on voit à l'endroit de la naissance de l'onde explosive une onde rétrograde qui s'est propagée en sens inverse dans les gaz chauds et à une vitesse un peu inférieure à celle de l'onde explosive [16]. C'est à la fois une onde de choc qui prend naissance en même temps que l'onde explosive mais qui se propage en sens inverse, et une onde de combustion car elle se propage dans des gaz incomplètement brûlés et dont elle achève la combustion, comme cela est visible sur toutes les photographies (1). Le point d'intersection de cette onde rétrograde avec l'onde explosive permet de déterminer très exactement l'endroit où a pris naissance l'onde explosive.

Quelquefois l'onde explosive peut prendre naissance dans d'autres conditions. Ainsi dans certains cas, après l'inflammation du mélange la masse gazeuse entre en vibration, car les gaz s'écoulent dans le

(1) La théorie de M. JOUGUET rend parfaitement compte de ce phénomène [36 et 37].

tube du côté où la pression est la plus faible, c'est-à-dire vers la région du tube où la combustion n'a pas encore eu lieu. Ce mouvement vibratoire étant accompagné de compression et de détente successive, il peut arriver un moment où le front de l'onde de combustion coïncide avec un maximum de pression suffisant pour que l'onde explosive puisse prendre naissance.

Il arrive quelquefois que l'aspect des photographies soit un peu différent de celui des figures précédentes. Dans quelques cas on a observé que l'onde explosive prenait naissance en un point du mélange gazeux un peu avant que l'onde de combustion ne parvienne en ce point. MM. Jouguet [4] et Crussard [25] expliquent ce phénomène de la façon suivante. Pendant la période variable qui précède la naissance de l'onde explosive, l'onde de compression avance en se modifiant. Si la discontinuité qu'elle propage va en s'accentuant, il arrive un moment où elle est telle qu'au front de l'onde la température atteinte est celle de l'inflammation sans retard. A ce moment il se propage donc : 1° vers l'avant une onde de choc et compression qui est précisément l'onde explosive ; 2° vers l'arrière, une onde rétrograde qui provoque la combustion de la partie du mélange comprise entre l'onde de compression et la flamme, et qui ensuite, après sa rencontre avec la flamme, continue à se propager dans des gaz incomplètement brûlés sous forme d'onde de compression et combustion. C'est ainsi qu'on peut expliquer certaines photographies, entre autres celle de la figure 5 (*planche II*), due à MM. Egerton et Gates [38].

La période de combustion qui précède la formation de l'onde explosive varie beaucoup avec les conditions où l'on se trouve. D'abord le *mode d'allumage* a une influence très importante. Dans certains cas (en particulier lorsque le mélange gazeux est allumé à l'aide d'une étincelle puissante) il se produit dans la masse une agitation des gaz qui provoque un refoulement des parties non encore brûlées. Cela est très visible sur certaines photographies de M. Le Chatelier [2]. Ce phénomène peut même provoquer l'extinction du mélange avant la formation de l'onde explosive, surtout dans des tubes de faible diamètre (*planche II, fig. 6*).

Si l'on enflamme le mélange à l'aide d'une *étincelle électrique*, l'établissement d'un régime régulier ne se fait bien que si les étincelles qui enflamment le gaz sont assez puissantes, comme cela résulte des expériences de Berthelot [1] sur le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène et sur ce même mélange dilué par de l'azote. Avec des étincelles très faibles la période d'état variable peut se prolonger sur plusieurs mètres.

D'autre part Dixon a reconnu que la position de l'étincelle dans le tube où a lieu la combustion avait une grande influence sur la longueur au bout de laquelle se développe l'onde explosive [19]. Aussi pour les mélanges d'hydrogène, de cyanogène, d'acétylène ou de méthane avec l'oxygène, il a trouvé que l'onde explosive s'établit après les longueurs suivantes, suivant que l'étincelle jaillit à l'extrémité du tube ou à 7cm,6 de cette extrémité :



. 6. — Combustion du mélange S^2 + AzO dans un tube de 10 mm. e diamètre et de 3 m. de lonueur. La flamme s'est éteinte vant d'avoir parcouru 1 m.

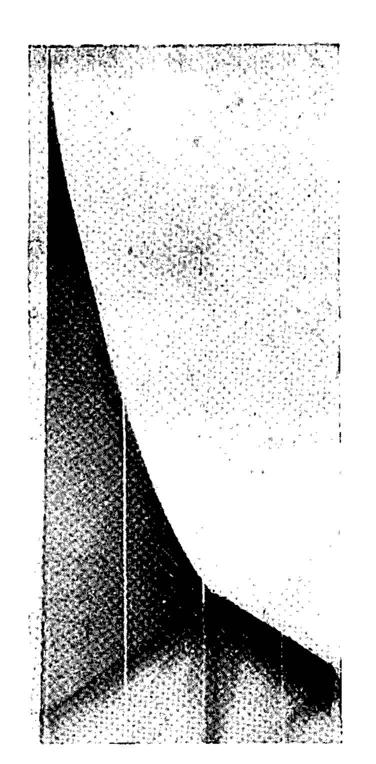
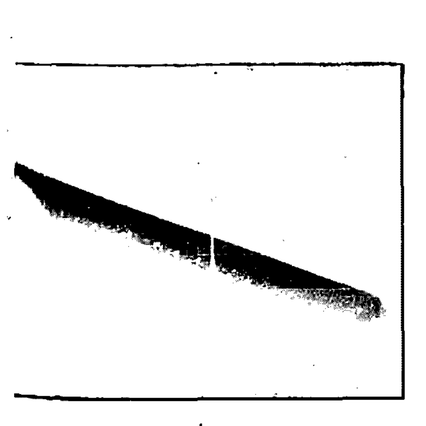


Fig. 8. — Formation de l'onde explosive dans un tube de 25 mm. de diamètre contenant le mélange : O 77 0/0, CS^2 23 0/0.



. 7 — Détonation du mélange $CS^2 + 3O^2$ amorcée par du fulminate de mercure.

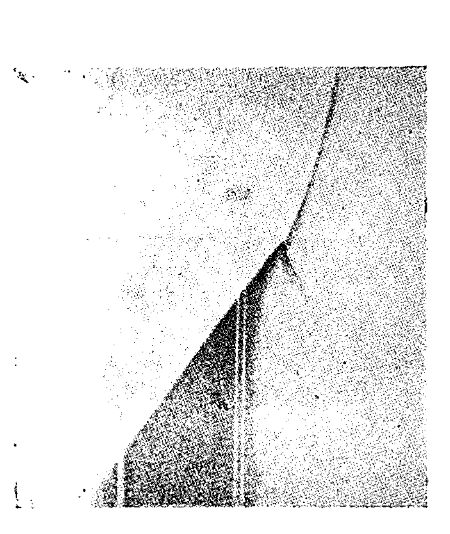


Fig. 5. — Formation de l'onde explosive dans un tube contenant le mélange C^2H [illegible] $O^2 + 3{,}6N^2$.

Mélange	Étincelle à l'extrémité (cm.)	Étincelle à 7cm,8 de l'extrémité (cm.)
$2H^2 + O^2$	124	30,2
$C^2N^2 + 2O^2$	30,2	25,4
$2C^2H^2 + 3O^2$	11,4	6,3
$C^2H^4 + 2O^2$	22,9	12,7

Comme il résulte de ces chiffres, les mélanges qui sont les plus affectés par la position de l'étincelle sont les mélanges d'hydrogène et d'oxygène.

On peut encore enflammer un mélange détonant à l'aide de l'onde explosive d'un autre mélange. Campbell et Woodhead [33] viennent d'imaginer une méthode qui leur a permis d'entreprendre cette étude. Leurs recherches ont d'abord porté sur certains mélanges d'hydrogène et d'oxygène qu'ils ont enflammé à l'aide de l'onde explosive d'un premier mélange des mêmes gaz ayant une vitesse de détonation supérieure à celle du second mélange. Dans ce cas, la vitesse de l'onde explosive prend sa valeur caractéristique dans le second mélange après un parcours de quelques centimètres. Mais, si le second mélange est formé d'oxyde de carbone et d'oxygène dans la proportion $2CO + O^2$, la vitesse de l'onde qui était de 2820 m./sec. dans le premier mélange ($2H^2 + O^2$) s'abaisse rapidement à moins de 800 m./sec., pour ne reprendre qu'après plusieurs mètres la vitesse de 1750 m./sec. qui est la vitesse de détonation du mélange $2CO + O^2$ dans les conditions de l'expérience (mélange saturé de vapeur d'eau à 10°C). Ce phénomène, assez difficile à expliquer actuellement, semble dû à la présence de vapeur d'eau dans le mélange. D'ailleurs Campbell et Woodhead n'ont encore publié que la première partie du mémoire qu'ils consacrent à ces recherches.

Il y a un moyen qui permet de supprimer complètement la période de combustion et par conséquent d'amorcer immédiatement l'onde explosive dans un mélange gazeux : c'est d'enflammer celui-ci à l'aide d'un *détonateur* au fulminate de mercure [29]. La photographie reproduite par la figure 7 (*planche II*) a été obtenue en photographiant la détonation d'un tube contenant le mélange $CS^2 + 3O^2$. L'amorçage a été produit à l'aide d'un détonateur de 1 gr. de fulminate de mercure. Après une très courte période, de 2 à 3 cm. environ, pendant laquelle l'onde explosive s'est propagée à la faveur d'une onde de choc (produite par la capsule de fulminate de mercure), à une vitesse assez élevée, elle s'est ensuite propagée

à la vitesse rigoureusement constante de 1800 m. par seconde jusqu'à l'extrémité du tube. Avec d'autres mélanges gazeux, comme le mélange tonnant $2H^2 + O^2$, on obtient des photographies tout à fait semblables.

La *composition du mélange* a une grande influence sur la longueur de la période de combustion qui précède l'onde explosive. M. Le Chatelier [15] a étudié à ce point de vue les mélanges d'acétylène avec l'oxygène et les composés oxygénés de l'azote. Dans des tubes de 10 mm. de diamètre intérieur, l'onde explosive prend spontanément naissance après les parcours suivants de la flamme :

Mélanges	Longueur de combustion (en cm.)
$2C^2H^2 + O^2$	100
$C^2H^2 + O^2$	5
$C^2H^2 + 6O^2$	15
$C^2H^2 + 10O^2$	80
$C^2H^2 + 2AzO$	20
$C^2H^2 + 6AzO$	50
$C^2H^2 + 2Az^2O$	100
$C^2H^2 + 6Az^2O$	10

Avec le mélange de sulfure de carbone et d'oxygène, l'onde explosive se forme après une longueur de 58 cm. dans un tube de 25 mm. de diamètre pour une composition du mélange de 25 0/0 de sulfure de carbone et de 75 0/0 d'oxygène. Cette longueur est de 92 cm. pour un mélange contenant 23 0/0 de sulfure de carbone et 77 0/0 d'oxygène [29] (*planche II, fig. 8*).

De même la présence de traces de vapeur d'eau dans le mélange $2CO + O^2$ facilite beaucoup la formation de l'onde explosive [36 et 37]. Donc, non seulement la nature, mais aussi la composition du mélange gazeux a une très grande influence sur la longueur sur laquelle s'étend la période de combustion précédant la naissance de l'onde explosive.

Le *diamètre du tube* dans lequel se propage le phénomène explosif a aussi une très grande influence sur cette période de combustion précédant l'onde explosive [26]. Ainsi avec le mélange

$CS^2 + 3O^2$, l'onde explosive prend naissance après les longueurs suivantes dans des tubes de verre de divers diamètres :

Diamètre intérieur du tube (en mm.)	Longueur de combustion (en cm)
6,5-7	48
16	52
24	58
34	84
43	105
54	131

On voit de suite que pour des tubes de diamètre assez grand l'onde explosive a de plus en plus de difficulté à s'amorcer.

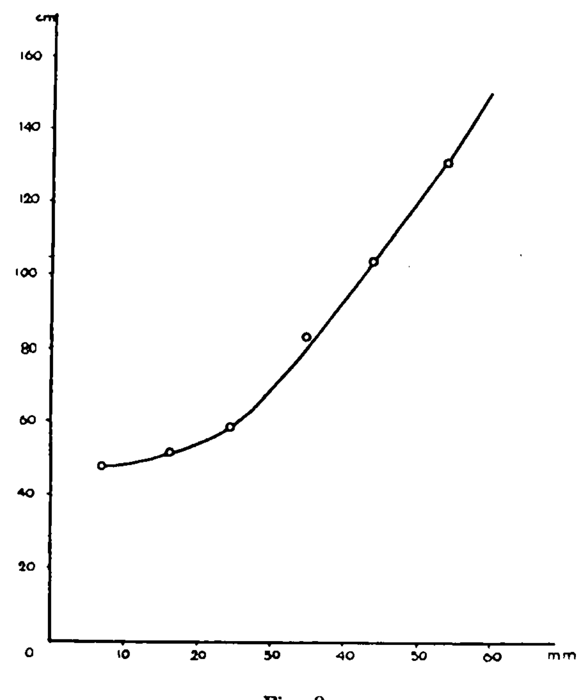


Fig. 9.

Si on représente les chiffres du tableau précédent par une courbe (*fig. 9*) en portant en abscisses les diamètres des tubes et en ordonnées les longueurs de combustion, on voit qu'à partir d'un diamètre de 25 mm. environ, les longueurs de la période de combustion sont sensiblement proportionnelles au diamètre des tubes.

La figure 4 *(planche I)* est une reproduction de la photographie d'une explosion se propageant dans un tube de 25 mm. de diamètre et de 2 m. de longueur (deux tubes de 1 m. mis bout à bout). Des bandes de papier opaque de 8 mm. à 9 mm. de largeur, collées sur le tube tous les 50 cm. indiquent sur la photographie les longueurs comptées à partir du commencement du tube. On voit sur cette photographie que l'onde explosive a pris naissance après 58 cm. environ du point d'allumage.

La figure 10 *(planche III)* représente une explosion se propageant dans un tube de 43 mm. de diamètre intérieur. Dans ce cas, l'onde explosive a pris naissance après une période de combustion qui s'est développée sur une longueur de 104 cm. environ.

L'*état de la surface* intérieure des tubes dans lesquels se propage l'onde explosive a également une influence sur la période qui précède la naissance de l'onde explosive [29]. Si cette surface présente des aspérités, la formation de l'onde peut être avancée. Ainsi dans le cas où l'on a deux tubes bout à bout, à l'endroit de la jonction de ces deux tubes il y a une discontinuité qui peut provoquer la formation de l'onde explosive bien avant le point où elle aurait pris naissance si la surface du tube n'avait pas présenté de discontinuité. Sur la photographie de la figure 11 *(planche III)* obtenue avec un tube de 44 mm. de diamètre intérieur, contenant le mélange $CS^2 + 3O^3$, on voit la naissance de l'onde explosive à 1 m. de l'étincelle d'allumage, exactement à l'endroit de la jonction des deux tubes de 1 m. de longueur chacun et placés bout à bout. Cette longueur était de 105 cm. dans le cas ordinaire. De même si l'on met dans le tube une longue traînée de sable à gros grains (3 mm. environ en moyenne), formant une suite ininterrompue d'aspérités, l'onde explosive se formera après une période de combustion qui se sera développée sur une faible longueur, 45 cm. seulement (au lieu de 58) avec un tube de 23 mm. de diamètre intérieur ; la photographie de cette explosion est représentée par la figure 12 *(planche III)*.

Ce phénomène permet de prévoir, par exemple, que dans un moteur à combustion, dont les surlaces du cylindre ou du piston ne sont pas très lisses, l'onde explosive se formera plus facilement que dans le cas contraire.

Il faut rapprocher ceci du résultat obtenu par MM. Campbell et Woodhead [33], en plaçant dans un tube un cylindre creux en liège *(planche III, fig. 13)*. Dans ce cas une onde explosive s'est formée à l'endroit où se trouvait le cylindre de liège et cela par le processus indiqué plus haut (l'obstacle facilitant l'augmentation de pression sur le front de l'onde de compression), car la flamme n'était pas encore parvenue en ce point au moment où l'onde explosive y a pris naissance. Cela est très visible sur la photographie où l'on voit une onde de combustion rétrograde qui s'est propagée en arrière jusqu'à sa rencontre avec l'onde de combustion directe.

Il y a encore un facteur qui a une grande influence sur la formation de l'onde explosive : c'est la *pression initiale* du mélange gazeux détonant.

PLANCHE III.

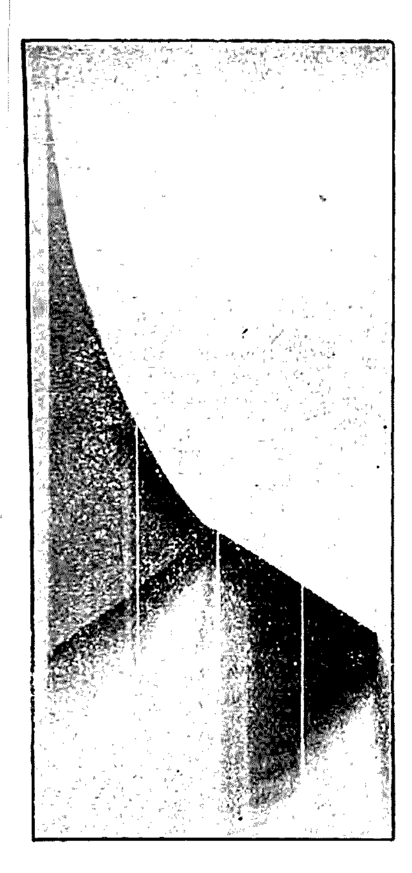


Fig. 10. — Formation de l'onde explosive dans un tube de 43 mm. de diamètre (mélange $CS^2 + 3O^2$).

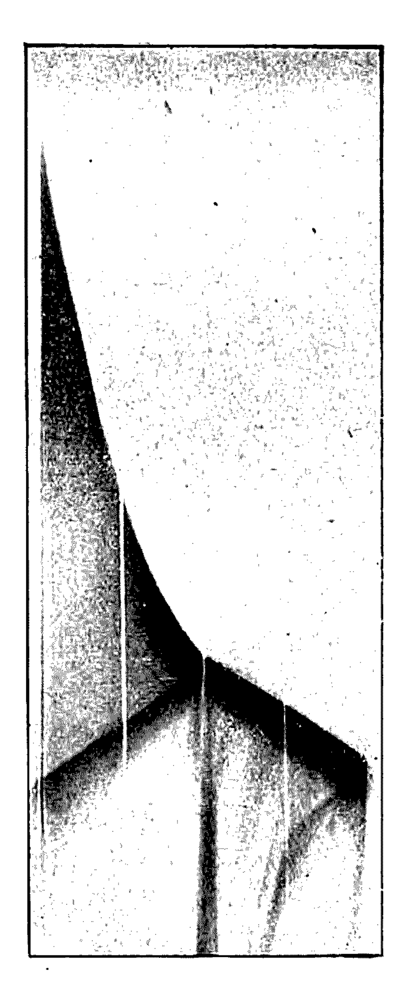


Fig. 11. — Formation de l'onde explosive à la jonction de 2 tubes.

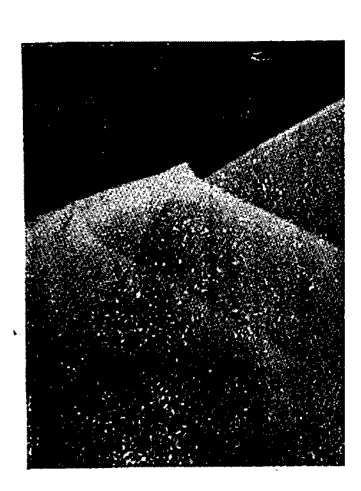


Fig. 13. — Propagation de la détonation (mélange oxyhydrique) dans un tube contenant un cylindre de liége.

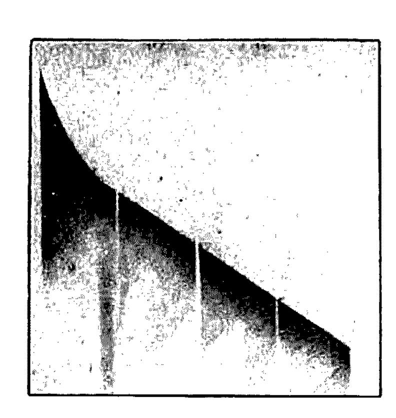


Fig. 12. — Formation de l'onde explosive dans un tube contenant des grains de sable.

Pour faire cette étude MM. Dumanois et Laffitte ont utilisé un appareil dans lequel l'étanchéité du tube de verre est assurée par des joints en caoutchouc ne le comprimant pas, mais serrés dans un tube métallique [30]. Ce tube métallique comporte sur la plus grande partie de sa longueur une fente de 1 cm. de hauteur permettant la photographie du phénomène lumineux se propageant dans le tube de verre.

Dans un tube de 25 cm. de diamètre intérieur, l'onde explosive s'établit après les longueurs de combustion suivantes, pour le mélange $2\,H^2 + O^2$ allumé par une étincelle électrique à une des extrémités du tube.

Pression initiale (atmosphères)	Longueur de combustion (cm.)
1	70
2	60
3	52
4	44
5	35
6	30
6,5	27

On voit que pour les faibles pressions la longueur parcourue par la flamme avant l'établissement de l'onde explosive diminue assez

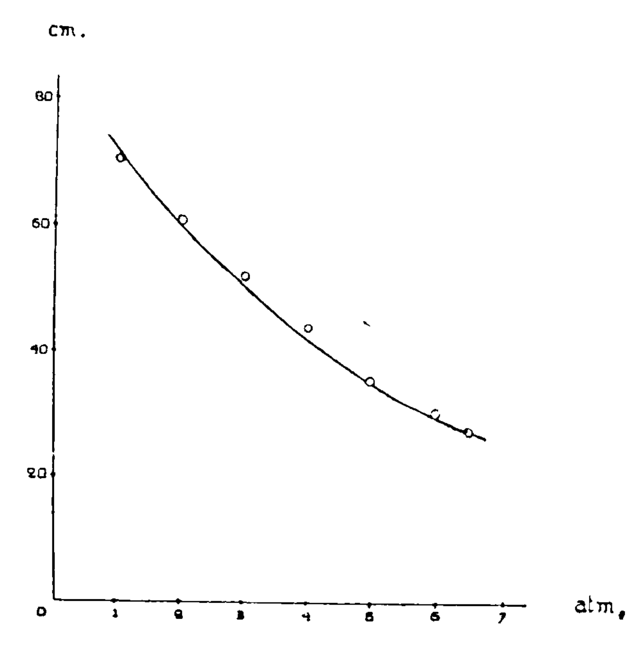


Fig. 14.

rapidement lorsque la pression augmente ; ensuite cette diminution de la longueur de combustion est plus faible, comme cela se voit d'une manière très nette sur la courbe de la figure 14 où les pressions initiales sont portées en abscisses et les longueurs de combustion en ordonnées.

La figure 15 *(planche IV)* est la reproduction du négatif obtenu en photographiant l'explosion du mélange $2H^2 + O^2$ sous 3 atmosphères de pression initiale. L'onde explosive s'est établie dans ce cas après un parcours de 52 cm. Les 8 premiers et les 4 derniers centimètres du tube de verre dans lequel se propage le phénomène n'ont pas été photographiés. Les interruptions de l'image ont été obtenues en plaçant tous les 25 cm. sur le tube des anneaux métalliques permettant ensuite de mesurer les longueurs sur l'image photographique. La figure 16 *(planche IV)* est la reproduction d'une photographie obtenue dans les mêmes conditions, mais sous une pression initiale de 6 atmosphères ; l'onde explosive s'est formée dans ce cas après un parcours de 30 cm.

Tout récemment MM. Egerton et Gates [38] ont repris cette étude avec des mélanges d'acétylène, d'oxygène et d'azote ($C^2H^2 + 2{,}5\ O^2 + 4N^2$) et avec des mélanges de pentane, d'oxygène et d'azote ($C^5H^{12} + 8O^2 + 6N^2$) : ils ont trouvé des résultats tout à fait analogues aux précédents et pouvant se représenter par des courbes de même allure que celle de la figure 14.

Ces résultats permettent de prévoir que dans un moteur à combustion l'onde explosive se formera plus facilement aux hautes compressions, et c'est bien en effet ce que l'on observe.

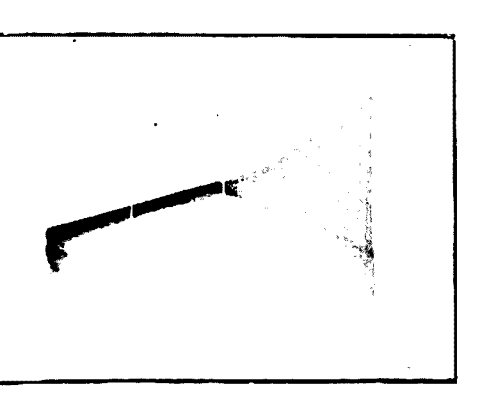
Nous venons d'étudier les principaux facteurs qui interviennent dans la formation de l'onde explosive. Nous allons voir maintenant comment une fois formée se propage cette onde explosive.

La propagation de l'onde explosive.

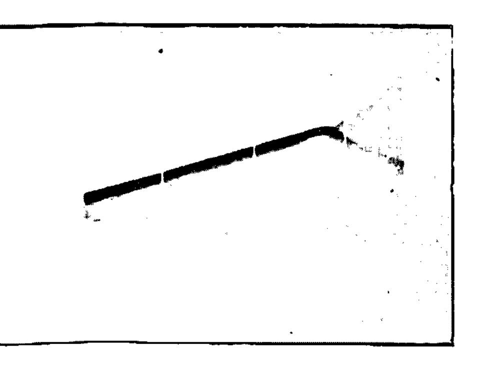
Nous avons vu au début de cette conférence qu'une fois formée l'onde explosive se propage à une *vitesse rigoureusement constante* pour un mélange donné. Cette vitesse est indépendante de la *matière du tube* qui contient le mélange explosif : Que l'onde explosive se propage dans un tube en plomb, en étain, en verre ou en caoutchouc, la vitesse de l'onde est la même, comme l'ont montré les expériences de Berthelot qui a opéré dans des tubes de diverses matières de 30 à 40 m. de longueur [7].

Berthelot, puis Dixon ont aussi montré que la vitesse de l'onde est indépendante du *diamètre* du tube dans lequel se propage le phénomène explosif, pourvu toutefois que ce diamètre ne soit pas trop faible. Ainsi, Berthelot [11] a trouvé que l'onde explosive du mélange $2H^2 + O^2$ ne se propageait qu'à la vitesse de 2341 m./sec. dans un tube de verre de 1^{mm},5 de diamètre, alors que cette vitesse était de 2810 m./sec. dans un tube de caoutchouc de 5 mm. de diamètre intérieur. On peut d'ailleurs rapprocher ce phénomène de celui de la propagation du son qui est également gêné dans un

PLANCHE IV.



15. — **Formation de l'onde explosive ans le mélange $2H^2 + O^2$ sous 3 atmo- hères.**



16. — **Formation de l'onde explosive ns le mélange $2H^2 + O^2$ sous 6 atmo- hères.**

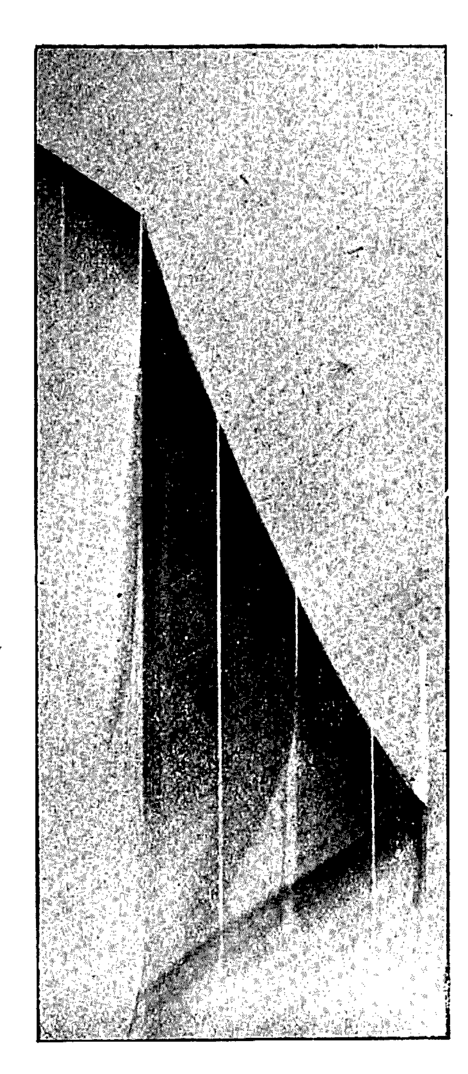


Fig. 21. — Arrêt de l'onde explosive à la jonction d'un tube de 7 mm. et d'un tube de 34 mm. de diamètre (mélange $CS^2 + 2O^2$).

tube capillaire. Mais si l'on opère dans des tubes dont le diamètre n'est pas inférieur à 5 ou 6 mm. environ, la vitesse de propagation de l'onde est uniforme sur toute la longueur du tube; cette vitesse est caractéristique du mélange gazeux étudié.

Voici pour divers mélanges les résultats des mesures faites par différents expérimentateurs (1) à l'aide des méthodes déjà indiquées :

Mélange	Vitesse de détonation (m./sec.)	Expérimentateurs
$2H^2 + O^2$	2810	Berthelot et Vieille
	2821	Dixon
$4H^2 + O^2$	3268	—
$C^2H^2 + O^3$	2143	—
$C^2H^2 + 3O^2$	2200	Le Chatelier
$C^2H^2 + 10O^2$	1770	—
$C^2H^2 + 2N^2O$	2580	—
$C^2H^2 + 2NO$	2850	—
$CS^2 + 3O^2$	1800	—
$CH^4 + O^2$	2528	Dixon
$CH^4 + 2O^2$	2287	Berthelot et Vieille
	2322	Dixon
$CH^4 + 4O^2$	2139	—
$C^2H^4 + 3O^2$	2210	Berthelot
	2364	Dixon
$H^2 + N^2O$	2284	Berthelot
	2305	Dixon
$C^2N^2 + O^2$	2728	—
$C^2N^2 + 3O^2$	2110	—

Comme on le voit d'après ces chiffres la vitesse de l'onde varie suivant la composition du mélange et aussi suivant les proportions relatives des divers gaz. Ces vitesses sont en général comprises entre 1200 et 3600 m /sec., de sorte que les vitesses extrêmes de propagation de l'onde explosive ne varient que du simple au triple. Les vitesses les plus élevées sont, en général, celles des mélanges à faible densité, comme par exemple ceux qui contiennent de l'hydrogène.

Au point de vue de la *théorie de l'onde explosive*, BERTHELOT a comparé la vitesse de l'onde explosive à la vitesse cinétique moyenne des molécules dans les gaz supposés portés à haute tem-

(1) **BERTHELOT [1], BERTHELOT et VIEILLE [8, 10, 11], LE CHATELIER [2, 3, 17], DIXON [18, 19, 20].**

pérature par la combustion qui se produit au passage de l'onde explosive [1]. Mais les vitesses ainsi calculées diffèrent, quelquefois dans d'assez grandes proportions, des vitesses déterminées expérimentalement. DIXON a rapproché la vitesse de l'onde explosive dans un mélange gazeux de la vitesse de propagation du son dans ce même mélange supposé porté à la température de combustion [18]. Si dans certains cas les chiffres ainsi calculés sont assez voisins des résultats expérimentaux, dans d'autres cas ils en diffèrent notablement. La véritable théorie de l'onde explosive a été faite par CHAPMANN et par JOUGUET [22] indépendamment l'un de l'autre. Leur théorie a pour point de départ les travaux de RIEMANN et ceux de HUGONIOT sur la propagation des ondes de choc. En s'appuyant sur quelques hypothèses simples, M. Jouguet a fait le calcul de la vitesse de l'onde explosive d'un certain nombre de mélanges gazeux : les vitesses ainsi calculées sont en général très voisines des résultats expérimentaux.

La vitesse maxima n'a pas toujours lieu pour le mélange dont la composition correspond à la réaction théorique de combustion, comme on peut le voir d'après les chiffres suivants se rapportant aux mesures faites par DIXON [18] sur les mélanges d'hydrogène et d'oxygène :

Mélange	$8H^2 + O^2$	$6H^2 + O^2$	$4H^2 + O^2$	$2H^2 + O^2$
Vitesse de détonation (m./sec.)	3532	2527	3268	2821
Mélange	$H^2 + O^2$	$H^2 + 2O^2$	$H^2 + 3O^2$	
Vitesse de détonation (m./sec.)	2328	1927	1707	

Il en est encore de même avec le mélange $H^2 + Cl^2$ où un excès d'hydrogène augmente la vitesse de l'onde explosive :

Mélange	$H^2 + Cl^2$	$2H^2 + Cl^2$	$3H^2 + Cl^2$
Vitesse de détonation (m./sec.)	1729	1849	1855

L'azote au contraire abaisse la vitesse de l'onde explosive comme on peut le voir d'après les chiffres suivants :

Mélange	Vitesse de détonation (m./sec.)	Mélange	Vitesse de détonation (m./sec.)
$2C^2H^2 + 3O^2$	2716	$C^2H^4 + 2O^2$	2581
$2C^2H^2 + 3O^2 + 2N^2$	2414	$C^2H^4 + 2O^2 + N^2$	2418
$2C^2H^2 + 3O^2 + 6N^2$	2209	$C^2H^4 + 2O^2 + 2N^2$	2211
$2C^2H^2 + 3O^2 + 8N^2$	2116	$C^2H^4 + 2O^2 + 4N^2$	2021
$2C^2H^2 + 3O^2 + 10N^2$	2019	$C^2H^4 + 2O^2 + 6N^2$	1878
$2C^2H^2 + 3O^2 + 12N^2$	1908	$C^2H^4 + 2O^2 + 8N^2$	1734

On obtient des résultats analogues avec le mélange $2H^2 + O^2$; lorsqu'on le dilue avec de l'azote, ou avec de l'oxygène en excès, la vitesse de l'onde explosive s'abaisse de plusieurs centaines de mètres. Mais il n'en est pas toujours ainsi : la présence d'un gaz ou d'une vapeur peut ne pas modifier toujours dans le même sens la vitesse de propagation de l'onde dans un mélange donné. C'est le cas de la vapeur d'eau dans les mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène comme le montrent les chiffres suivants [18] :

Vapeur d'eau dans le mélange (proportion p. cent)	Vitesse de détonation (m./sec.)
(Mélange très sec)	1264
(Mélange sec)	1305
1,2	1676
2,3	1703
3,7	1713
5,6	1738
9,5	1693
15,6	1666
24,9	1526
38,4	1266

Ainsi, dans ce cas, la vitesse maxima est obtenu pour un mélange contenant 5,6 0/0 de vapeur d'eau (*fig.* 17). Ce fait peut être rapproché de l'influence de la vapeur d'eau sur la formation de l'onde explosive. Mais, dans un cas comme dans l'autre, l'explication du phénomène est assez difficile et ne sera tout à fait satisfaisante que

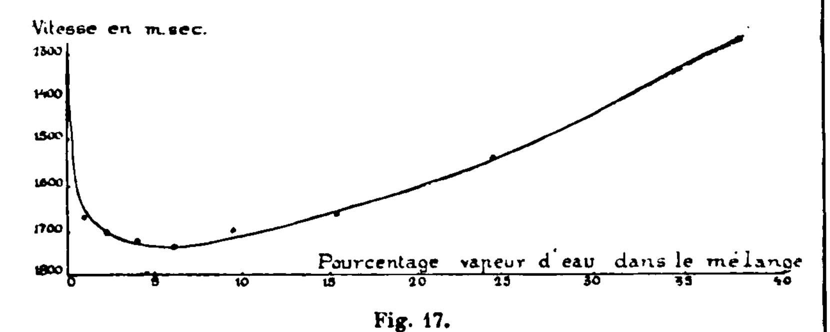


Fig. 17.

lorsque de nouvelles recherches auront fourni des résultats plus nombreux (1).

L'*influence de la pression* sur la vitesse de l'onde explosive a été étudiée par Dixon [18] qui a trouvé les chiffres suivants pour la vitesse de propagation de l'onde explosive dans le mélange oxyhydrique ($2\,H^2 + O^2$) sous des pressions variant de 200 mm. à 1500 mm. de mercure (à 10° C) :

Pressions (mm.)..........	200	300	500	760	1100	1500
Vitesses (m./sec.)........	2627	2705	2775	2821	2856	2872

Un accroissement de pression augmente donc la vitesse de l'onde, mais cette augmentation est de moins en moins sensible au fur et

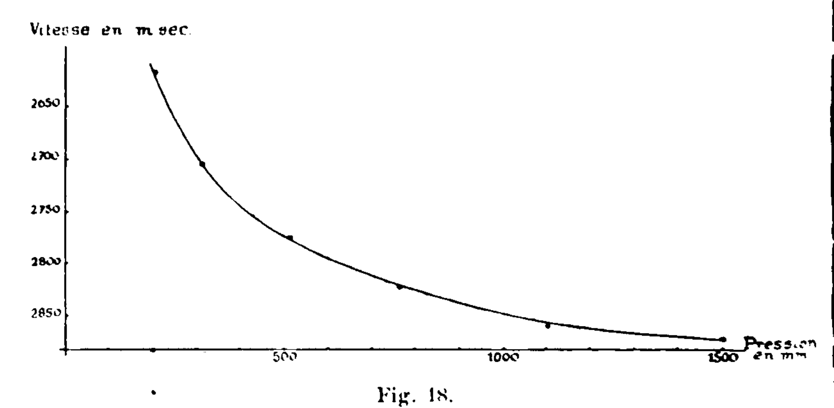


Fig. 18.

à mesure que la pression s'élève davantage comme cela se voit très nettement sur la courbe de la figure 18.

(1) Voir à ce sujet [33], [36], [37], ainsi que [21].

DIXON a encore étudié l'*influence de la température* sur la vitesse de l'onde explosive [18]. Dans ses recherches sur ce sujet il opérait de la manière suivante : Le tube métallique d'une trentaine de mètres de longueur dans lequel se propageait le phénomène explosif était enroulé autour d'un tambour et celui-ci était placé dans un réservoir contenant de l'eau à la température voulue. La vitesse de l'onde explosive était mesurée par une méthode d'enregistrement chrono-électrique analogue à celle de Berthelot. Mais son dispositif ne lui a pas permis d'opérer à des températures très élevées. Ses recherches ont porté sur les mélanges tonnants $2H^2 + O^2$, $C^2H^4 + 2O^2$, et $C^2N^2 + O^2$, à 10° et à 100° C. Les résultats qu'il a obtenus sont résumés dans le tableau suivant, où les vitesses sont exprimées en mètres par seconde, et se rapportent à des expériences faites sous la pression atmosphérique :

Température	$H^2 + O$	$C^2H^4 + 2O^2$	$C^2N^2 + O^2$
10° C	2821	2581	2728
100° C	2790	2538	2711

On voit qu'une élévation de température diminue la vitesse de l'onde. Cette variation de la vitesse est, il est vrai, assez faible, puisqu'une différence de 90° dans la température initiale, n'abaisse la vitesse de l'onde que d'une quarantaine de mètres environ, ou même moins.

J'ai étudié pour quelques mélanges gazeux ($CH^4 + 2O^2$; $2H^2 + O^2$) l'influence de la température jusqu'au voisinage de la température d'inflammation de ces mélanges [29]. Le tube de verre dans lequel se propageait l'onde explosive était chauffé à l'aide d'un fil de nichrome enroulé autour du tube. Ce tube n'était calorifugé que sur une partie de sa surface de manière à laisser une fente (de 7 mm. de hauteur environ) permettant de photographier la propagation de l'onde explosive. On photographiait en même temps un autre tube de verre dans lequel l'onde se propageait à la température ordinaire. Par suite de la disposition des tubes (*fig.* 19) on obtenait sur la photographie deux images situées l'une au-dessus

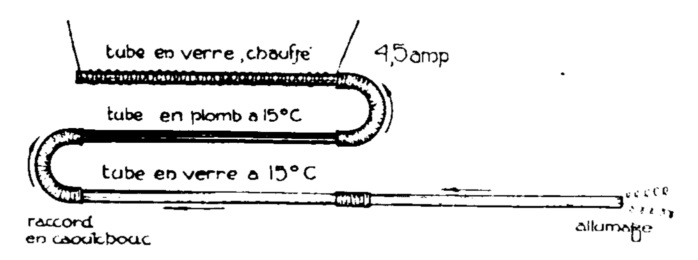


Fig. 19.

de l'autre, correspondant la première à la propagation de l'onde dans le tube à la température ordinaire, la seconde à la propagation de l'onde dans le tube chauffé. La différence de l'inclinaison des deux images sur l'horizontale donne la différence entre les vitesses de propagation de l'onde à la température ordinaire et à la température réalisée dans le tube chauffé. La figure 20 *(planche V)* est la reproduction d'une photographie obtenue avec le mélange $2H^2 + O^2$ à la température ordinaire et à 450-475° C environ. L'image inférieure représente la propagation de l'onde dans le tube à 450-475°. L'inclinaison de cette image correspond à une vitesse de l'onde explosive de 2600 m./sec. environ, alors que dans le tube à la température ordinaire cette vitesse est de 2800 m./sec. Pour une augmentation de la température de 450°, on a donc une diminution de la vitesse de l'onde de 200 m., soit 45 m. environ par centaine de degrés, en admettant que cette variation de la vitesse soit proportionnelle à la température.

Avec le mélange $CH^4 + 2O^2$ on trouve, d'une manière analogue, qu'à 525-550° la vitesse de propagation de l'onde n'est que de 2050 m./sec, environ, alors qu'elle est de 2300 m./sec. à 15° C. Donc l'onde explosive se propage dans les mélanges jusqu'au voisinage de leur température d'inflammation ; de plus la vitesse de l'onde explosive s'abaisse lorsque la température s'élève. Ce phénomène a été expliqué théoriquement par M. Jouguet [4]. Si l'on suppose que la température du mélange s'élève jusqu'à sa température d'inflammation, il semble que, théoriquement du moins, l'onde explosive doive no plus exister, puisqu'à cette température la masse gazeuse doit s'enflammer en même temps en tous les points. Mais pratiquement il y a toujours un point du mélange qui atteint le premier la température d'inflammation, et c'est à partir de ce point que se propagera le phénomène explosif.

Dans tous les cas que nous venons d'examiner, nous avons envisagé une onde explosive se propageant dans un tube de diamètre constant. Nous allons voir maintenant ce qui se passe lorsque l'onde explosive se propage dans un tube dont le diamètre varie brusquement.

Considérons d'abord une brusque *augmentation du diamètre*. Dans ce cas, l'expérience montre qu'à l'endroit de la discontinuité, la vitesse de l'onde est considérablement abaissée [32], ou plutôt la détonation cesse de se propager et fait place à une déflagration. La figure 21 *(planche IV)* est la reproduction d'une photographie que j'ai obtenue avec le mélange $CS^2 + 2O^2$. Un tube de 7 mm. de diamètre intérieur et d'un mètre de longueur était prolongé par un tube de 34 mm. de diamètre intérieur et de même longueur. L'onde explosive a pris naissance dans le premier tube après un parcours qui n'a pas été photographié. Elle s'est ensuite propagée à vitesse uniforme dans ce premier tube ; mais à l'endroit de la jonction des deux tubes, elle a fait place à une combustion à vitesse de propagation notablement plus faible et légèrement accélérée.

On peut expliquer ces résultats de la manière suivante. Au moment où l'onde explosive pénètre d'un tube étroit dans un autre

PLANCHE V.

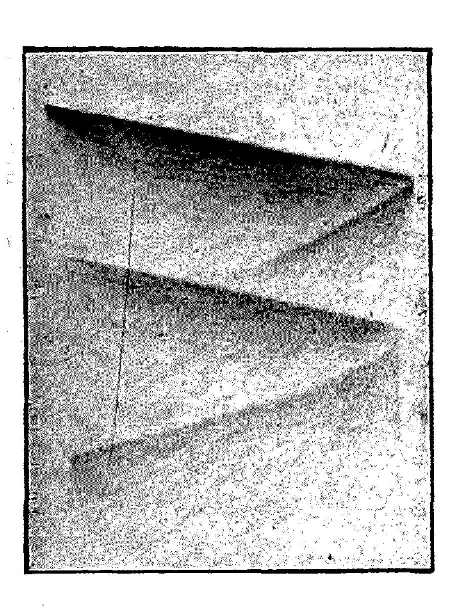


Fig. 20. — Détonation du mélange $H^2 + O$ à 15° et à 450°-475° C.

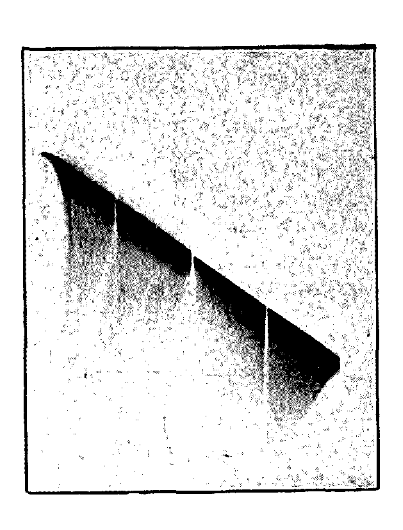
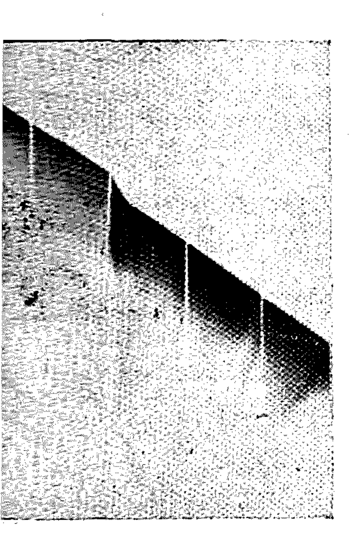


Fig. 25. — Propagation de l'onde explosive dans un tube de 25 mm., puis de 7 mm. de diamètre (mélange $CS^2 + 3O^2$).



…23. — Propagation de l'onde …xplnsive dans un tube de … mm., puis de 24 mm. de dia…mètre (*mélange* $CS^2 + 3O^2$).

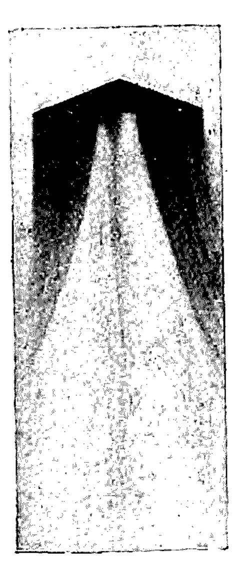


Fig. 27. — Onde explosive sphérique (mélange $CS^2 + 3O^2$).

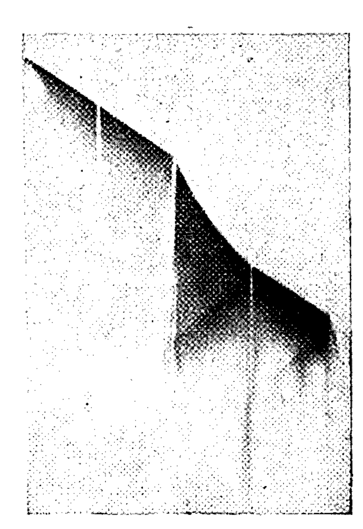


Fig. 24. — Propagation de l'onde explosive dans un tube de 7 mm., puis de 33 mm. de diamètre (*mélange* $CS^2 + 3O^2$).

plus large, la pression qui règne sur le front de l'onde subit une brusque détente. Dans ces conditions l'onde explosive ne peut plus se propager. Nous avons vu, en effet, que dans l'onde explosive c'est une pression élevée qui se transmet, de sorte que si l'onde explosive se développe dans le second tube, ce ne pourra être qu'après un certain parcours suffisant pour que soit atteinte la pression qui permet la propagation de l'onde explosive.

Il est évident a priori que l'onde explosive doit se reformer dans le tube le plus large après un certain parcours. C'est d'ailleurs ce que confirme l'expérience [28]. On peut étudier comment varie la longueur au bout de laquelle se reforme l'onde explosive dans le second tube, en fonction du rapport des diamètres des deux tubes. Le tableau suivant résume les expériences faites avec le mélange $CS^2 + 3O^2$ se propageant dans un premier tube de 7 mm. de diamètre intérieur, puis brusquement dans un second tube dont le diamètre est indiqué dans la première colonne du tableau. La deuxième donne les longueurs parcourues par la flamme dans ce second tube jusqu'à la naissance de l'onde explosive. La colonne suivante indique la vitesse moyenne de propagation de la flamme sur tout son parcours, jusqu'à la naissance de l'onde explosive, ou bien sur une partie seulement de ce parcours pour les deux dernières expériences [29] :

Diamètre du 2e tube (en m. m)	Longueur de combustion dans le 2e tube (en c. m.)	Vitesse moyenne de la flamme (en m./sec.)	
13	8	1,250....	Vitesse moyenne sur le parcours entier de la longueur de combustion.
16	9	1.200....	
24	15	1.000....	
33	50	780....	Sur les 30 premiers cm.
44	100	235....	Sur les 50 premiers cm.

Ces résultats peuvent être transcrits sur une courbe, en portant en abscisses le diamètre du second tube (celui du premier est constant), et en ordonnées les longueurs de la période de combustion dans ce tube (*fig.* 22). Cette courbe passe évidemment par l'origine. Pour les grands diamètres elle se rapproche de celle qui donne les longueurs de combustion dans un seul tube ; c'est-à-dire que pour les tubes de très grand diamètre, la longueur au bout de laquelle s'établit l'onde explosive doit être à peu près la même, que la combustion ait été amorcée dans ce tube, soit à l'aide d'une étincelle électrique, soit en y faisant arriver une onde explosive par un tube de petit diamètre.

Les photographies reproduites ici ne comprennent pas la partie du premier tube dans laquelle s'est propagée la combustion : pour ce premier tube, seule l'onde explosive est visible sur la photographie. Dans la photographie reproduite par la figure 23 (*planche V*),

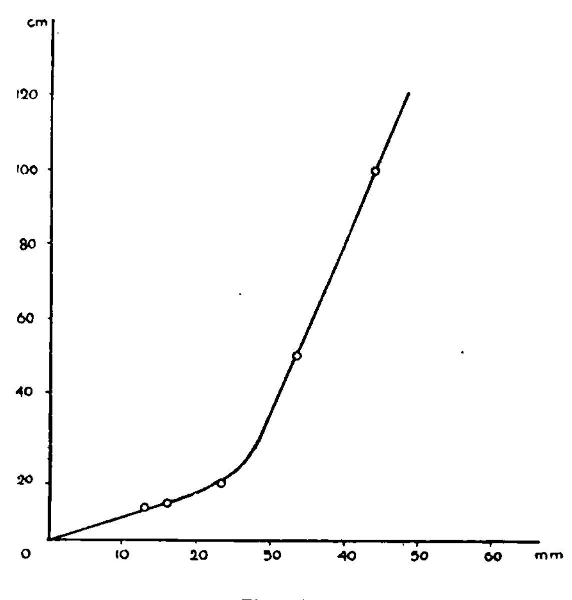


Fig. 22.

le diamètre du second tube était de 24 mm.; l'onde explosive ne s'y est reformée qu'après une longueur de 15 cm. qui ont été parcourus par la flamme à la vitesse moyenne de 1000 m./sec. environ. Dans la photographie de la figure 24 *(planche V)*, l'onde explosive a pris naissance dans le second tube de 33 mm. de diamètre après une longueur de 50 cm., dont les 30 premiers centimètres ont été parcourus à une vitesse moyenne de l'ordre de 780 m./sec.

On obtient des résultats tout à fait semblables avec d'autres mélanges détonants tels que par exemple le mélange $2H^2 + O^2$.

Dans le cas où l'onde explosive passe d'un tube plus large dans un tube plus étroit, il n'y a aucune perturbation dans la propagation de l'onde explosive, comme on peut le voir sur la photographie reproduite sur la figure 25 *(planche V)* qui représente la propagation de l'onde explosive dans le mélange $CS^2 + 3O^2$ contenu dans un tube de 2 mètres de longueur et ayant d'abord un diamètre intérieur de 25 mm. sur le premier mètre et ensuite un diamètre de 7 mm. sur le second mètre [29].

Ces résultats permettent d'expliquer le retard qui se produit dans la propagation de l'onde, au moment du passage de celle-ci d'un tube de verre dans un tube de caoutchouc. En effet, si le tube de verre pénètre dans celui du caoutchouc, il y a à la jonction une variation de diamètre correspondant à l'épaisseur des parois du tube de verre. Pour certains mélanges, la détente qui se produit est suffisante pour que l'onde cesse de se propager, et ne se reforme qu'après un certain parcours, en général assez court, car la différence des diamètres à la jonction est relativement faible, surtout si

le tube de caoutchouc a exactement le même diamètre que le tube de verre.

C'est ainsi qu'on peut expliquer les résultats obtenus par M. Audibert dans les expériences qu'il a faites avec certains mélanges gazeux [34]. Il opérait de la manière suivante. Le mélange gazeux était contenu dans un tube formé de trois tronçons de même diamètre intérieur, le tronçon médian était en caoutchouc. La détonation était amorcée à l'une des extrémités de l'un des tronçons de verre, et la flamme photographiée sur un tambour tournant. L'image obtenue dans ces conditions, était formée de deux traces lumineuses rectilignes parallèles séparées par un intervalle obscur, correspondant au tronçon en caoutchouc. Selon que ces deux droites sont, ou non, dans le prolongement l'une de l'autre, la loi de la propagation est, ou n'est pas la même dans le caoutchouc que dans le verre. Ainsi M. Audibert a trouvé qu'avec certains mélanges gazeux ($2H^2 + O^2 + N^2$; $CH^4 + 2O^2$) la vitesse de l'onde explosive n'était pas la même dans le caoutchouc et dans le verre. Nous venons de dire comment on peut expliquer ce résultat en faisant intervenir l'augmentation de diamètre à la jonction du tube de caoutchouc avec le tube de verre.

D'ailleurs pour vérifier que le retard observé par M. Audibert n'était pas dû à l'*influence de l'épaisseur des parois*, j'ai fait des expériences en utilisant des tubes à parois transparentes très minces en acétate de cellulose (tubes de 14/100 de mm. d'épaisseur) et j'ai trouvé que dans ce cas la vitesse de l'onde explosive est la même que dans un tube de verre [24]. D'autre part en raccordant un tube de verre et un tube en acétate de cellulose, on observe à la jonction des deux tubes une période de combustion s'étendant sur quelques centimètres : cette arrêt de l'onde explosive provient de la différence des diamètres des deux tubes correspondant à l'épaisseur des parois du tube de verre. L'onde se reforme ensuite dans le tube en acétate de cellulose et s'y propage à la même vitesse que dans le verre. La vitesse de l'onde explosive est donc indépendante de la nature et de l'épaisseur des parois du tube dans lequel elle se propage, même dans le cas des parois les plus minces.

Ce phénomène de l'arrêt de l'onde explosive par la brusque augmentation du diamètre du tube dans lequel elle se propage a reçu une très intéressante application. Pour supprimer le phénomène de la détonation dans les moteurs à combustion interne, M. Dumanois [31] a imaginé de créer à l'intérieur de la chambre de combustion des augmentations de section telles que, lorsque l'inflammation arrive à leur niveau il se produise une détente brusque qui détruise l'onde explosive. Ces augmentations de section peuvent être réalisées en pratiquant une série de gradins sur le fond du piston à partir du point d'allumage et dans le sens de la propagation de l'inflammation.

L'onde explosive sphérique.

Dans toutes les expériences que nous venons de voir, l'onde explosive se propage dans des tubes cylindriques dont la longueur est telle que, quel que soit leur diamètre, on peut admettre très

exactement que le mouvement a lieu par ondes planes perpendiculaires aux génératrices du cylindre.

Nous allons voir comment, en opérant dans des ballons en verre de 20 à 26 cm. de diamètre on peut mettre en évidence la propagation d'une *onde explosive sphérique* [27 et 29].

Pour photographier le phénomène se propageant dans le ballon, il ne faut pas se contenter de photographier celui-ci sur un papier sensible animé d'un mouvement de translation, On aurait en effet, dans ce cas une image représentant la propagation du phénomène suivant tous les rayons, c'est-à-dire une image fort confuse ne pouvant être interprétée. Aussi ai-je utilisé le dispositif suivant. Le ballon contenant l'explosif est placé derrière deux fers à « T » situés l'un au-dessus de l'autre, de manière à laisser une fente de 1 cm. de hauteur. Cette fente est disposée de manière telle que son axe se trouve dans le même plan que le grand cercle horizontal du ballon et que l'axe optique de l'objectif photographique (*fig.* 26).

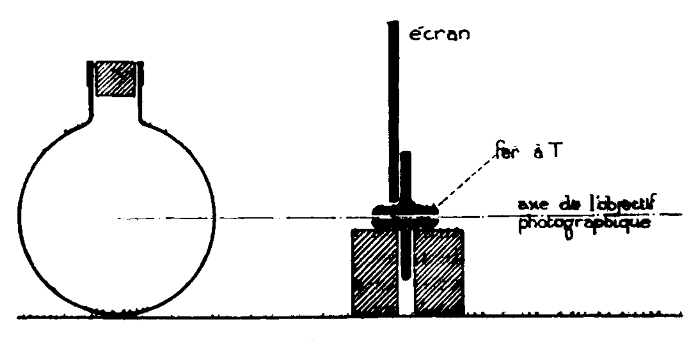


Fig. 26.

Avec ce dispositif on photographie le phénomène lumineux qui se propage dans le grand cercle horizontal du ballon. Si l'explosion est amorcée au centre, on a sur la photographie la représentation du phénomène qui, à partir du centre s'est propagé suivant tous les rayons de ce grand cercle.

Nous avons vu qu'une capsule de fulminate de mercure amorce instantanément l'onde explosive dans un tube contenant le mélange $CS^2 + 3O^2$. La photographie reproduite par la figure 27 (*planche* I) a été obtenue en faisant détoner une amorce de 1 gr. de fulminate de mercure au centre d'un ballon de 22 cm. de diamètre dont on photographiait le grand cercle horizontal comme il vient d'être dit. La partie supérieure de l'image photographique a la forme d'un triangle isocèle. Les deux côtés de ce triangle, également inclinés sur l'horizontale, mettent en évidence la propagation d'une *onde explosive sphérique* à partir du centre jusqu'aux parois du ballon. La mesure de l'inclinaison sur l'horizontale d'un des côtés du triangle permet de déterminer la vitesse de propagation de l'onde dans le ballon. Cette vitesse est de 1800 m. par seconde environ,

c'est-à-dire la même que pour une onde plane se propageant dans un tube cylindrique contenant le même mélange détonant.

On opérant avec d'autres mélanges détonants, par exemple le mélange $2H^2 + O^2$ on obtient des photographies analogues. On peut donc en conclure que le phénomène explosif peut se propager dans les gaz par onde sphérique, à condition toutefois que la détonation soit amorcée par un détonateur d'une puissance suffisante.

Monsieur le Président,
Mesdames, Messieurs,

Dans ce très bref exposé j'ai forcément été incomplet. J'aurais voulu, en particulier, avoir le temps de vous entretenir d'un sujet que je n'ai fait qu'effleurer ; je veux parler de l'onde explosive dans les moteurs à combustion interne. Je vous dirai seulement en matière de conclusion que de nouvelles recherches scientifiques sur l'onde explosive sont susceptibles de faire faire de nouveaux et intéressants progrès à la technique de ces moteurs.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

I. — *Ouvrages généraux.*

[1] **Berthelot.** — Sur la force des matières explosives.
[2] **Le Chatelier.** — Le carbone, la combustion, les lois chimiques.
[3] Le chauffage industriel ; introduction à l'étude de la métallurgie.
[4] **Jouguet.** — Mécanique des explosifs.
[5] **Brunswig.** — Explosivstoffe.

II. — *Mémoires.*

[6] **Berthelot.** — Sur la vitesse de propagation des explosions dans les gaz, *C. R.*, t. **93** (1881), p. 18.
[7] Sur l'onde explosive, *C. R.*, t. **94** (1882), p. 149.
[8] **Berthelot et Vieille.** — Sur la vitesse de propagation des phénomènes explosifs dans les gaz, *C. R.*, t. **94** (1882), p. 101 et 822.
[9] La propagation des phénomènes explosifs dans les gaz, *C. R.*, t. **95** (1882), p. 151.
[10] L'onde explosive, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. **28** (1883) p. 289-322.
[11] Les mélanges gazeux détonants, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. **4** (1885), p. 13-90.

[12] BERTHELOT et LE CHATELIER. — Sur la vitesse de détonation de l'acétylène, *Ann. Chim. Phys.* (7) t. **20** (1900), p. 15.
[13] MALLARD et LE CHATELIER. — Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs, *Ann. Min.* (8), t. **4** (1883), p. 274-568.
[14] Sur les vitesses de propagation de l'inflammation dans les mélanges gazeux explosifs, *C. R.*, t. **93** (1881), p. 145.
[15] LE CHATELIER. — Sur le développement et la propagation de l'onde explosive, *C. R.*, t. **130** (1900), p. 1755.
[16] Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds, *C. R.*, t. **131** (1900), p. 30.
[17] Les explosifs, *Rev. Métallurgie*, t. **12** (1915), p. 37-67.
[18] DIXON. — The rate of explosion in gascs, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (A), t. **184** (1893), p. 97-188.
[19] On the movements of the flame in explosion of gases, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (A), t. **200** (1901), p. 315-353.
[20] The initiation and propagation of explosions, *Journ. chem. Soc.*, t. **99** (1911), p. 588-599.
[21] DIXON et WALLS. — On the propagation of the explosions waves, *Journ. chem. Soc.*, t. **123** (1923), p. 1025-1035.
[22] JOUGUET. — *Journ. Math. pures et appl.* (6), t. **1** (1905). p. 347 et t. **2** (1906), p. 5.
[23] Comparaison de la théorie de l'onde explosive et de quelques expériences récentes, *C. R.*, t. **181** (1925), p. 546.
[24] Ondes de choc et combustion avec combustion résiduelle irréversible, *C. R.*, t. **181** (1925), p. 658.
[25] CRUSSARD. — Ondes de choc et onde explosive, *Bull. Soc. Ind. Minér.* (4), t. **6** (1907).
[26] LAFFITTE. — Sur la formation de l'onde explosive, *C. R.*, t. **176** (1923), p. 1392.
[27] Sur la propagation de l'onde explosive, *C. R.*, t. **177** (1923), p. 178.
[28] Sur la propagation de l'onde explosive, *C. R.*, t. **179** (1924), p. 1394.
[29] Recherches expérimentales sur l'onde explosive et l'onde de choc, *Thèses* Paris (1925) et *Ann. Phys.* (10), t. **4** (1925), p. 587-694.
[30] DUMANOIS et LAFFITTE. — Influence de la pression sur la formation de l'onde explosive, *C. R.*, t. **183** (1926), p. 284.
[31] DUMANOIS. — Sur la possibilité de réaliser de hautes compressions sans antidétonants, *C. R.*, t. **182** (1926), p. 1378.
[32] CAMPBELL. — The propagation of explosion waves, *Chem. Soc.*, t. **121** (1922), p. 2483-2494.
[33] CAMPBELL et WOODHEAD. — The ignition of gases by an explosion wave, *Journ. Chem. Soc.*, t. **129** (1926), p. 3010-3021.
[34] AUDIBERT. — Sur le mécanisme de la réaction explosive *C. R.*, t. **178** (1924), p. 1275.

[35] Payman et Walls. — The rate of detonation in complex gaseous mixtures, *Journ. chem. Soc.*, t. **123** (1923), p. 420-426.
[36] Wendlandt. — Le seuil de détonation dans les mélanges explosifs gazeux, *Zeit. physik. Ch.*, t. **116** (1925), p. 227-260.
[37] Bone, Weston et Newitt. — The combustion of well-dried carbon monoxide and oxygen mixtures, *Proc. Roy. Soc.* (A), t. **756** (1926), p. 615-645.
[38] Egerton et Gates. — On detonation of gaseous mixtures of acetylen and of pentane, *Proc. Roy. Soc.* (A), t. **114** (1927), p. 137-161.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 AVRIL 1927.

Présidence M. CH. MOUREU, *président d'honneur.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. PERSCHNE, Stephan SECAREANO, André MARSOL, J.-L. COSTA, Marcel BOUIS, James Llewellyn CRENSHAW, Horace-Raoul SIMONIS, Dr BOIVIN.

Sont présentés pour être membres titulaires :

MM. Georges GHEORGHIU, ingénieur-chimiste, docteur ès sciences, assistant au laboratoire de Chimie organique, et Aurelin GEORGESCO, licencié ès sciences, assistant au laboratoire de Chimie physique; Institut de Chimie, 7, Strada Mico à Cluj (Roumanie),

présentés par MM. RADULESCU et JONESCO.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Contribution à l'étude physico-chimique du métabolisme. Sur les conditions qui interviennent dans l'oxydation des molécules organiques, thèse de doctorat de Cl. Fromageot.

Un pli cacheté (n° 456) a été déposé par M. J. CAMPARDOU à la date du 11 mars 1927.

Un pli cacheté (n° 457) a été déposé par M. E. ANDRÉ à la date du 8 avril 1927.

M. C. MATIGNON a représenté la Société Chimique de France à la réunion annuelle de la Chemical Society of London. Il a, au banquet qui eut lieu à cette occasion, prononcé les paroles suivantes :

Monsieur le Président.

Messieurs et chers Collègues,

Le Président de la Société Chimique de France, M. le Professeur Urbain, empêché, n'a pu répondre à votre aimable invitation, il m'a chargé de l'excuser et de vous exprimer en même temps tous ses regrets de ne pas être ce soir parmi vous.

J'ai accepté bien volontiers de le remplacer.

Si vous perdez beaucoup à cet échange, par contre, je m'en réjouis profondément, puisque cette substitution me procure l'agréable mission d'être l'interprète de mes compatriotes auprès de la Chemical Society et de vous apporter l'expression de la très cordiale confraternité des chimistes français.

C'est pour moi, délégué officiel pour la première fois en Grande-Bretagne, un honueur dont je suis très fier. Je suis heureux de vous donner l'assurance que la tension des liens qui nous unit à vous ne s'est pas relâchée et de vous confirmer l'inébranlable persistance de nos affections individuelles et de nos attachements collectifs.

Et comment, Messieurs, pourrait-il ne pas en être ainsi? Sans faire état des sentiments d'estime et d'attachement coutumiers entre nos deux pays, peut-il être cimenté, entre citoyens de nations différentes, une union plus intime que celle qui naît de la coopération intellectuelle? Ouvriers d'une même œuvre; collaborateurs associés, en vertu d'une entente tacite, pour la recherche de la solution des mêmes problèmes; travailleurs guidés par une même passion, la plus noble et la plus saine, celle de la recherche de la vérité et des applications de cette vérité à l'amélioration continue des conditions matérielles de l'humanité; comment pourrions-nous résister à l'attraction, génératrice de chaudes sympathies, qui nous attire les uns vers les autres sur ce terrain d'union sacrée de la Science?

Permettez-moi, Messieurs, puisque j'en ai l'occasion, de vous dire toute mon admiration pour la science anglaise.

Cette admiration ne date pas d'hier. Elle a pris naissance au moment où, assis sur les bancs de l'Université, je pénétrais dans ce monument de la science, en perpétuel état d'évolution et de développement, bâti avec les faits accumulés et coordonnés par nos devanciers.

C'est alors que l'œuvre d'un de vos savants, Sir William Thompson, depuis Lord Kelvin, frappa profondément ma jeune imagination.

Habile expérimentateur, algébriste et géomètre consommé, ingénieux, audacieux, doué d'un rare esprit d'invention Lord Kelvin a embrassé par l'étendue de ses conceptions à la fois le domaine entier de la théorie et celui des applications pratiques; il est resté pour moi, depuis cette époque, le type accompli du génie britannique.

Ce qui m'avait frappé chez Lord Kelvin et que j'ai retrouvé depuis chez la plupart de vous tous, c'est une puissante faculté imaginative, qu'on ne rencontre au même degré chez aucun peuple d'Europe, qui vous permet de vous représenter un ensemble très compliqué de choses concrètes, de les voir chacune à sa place, en quelque sorte avec son mouvement et sa vie. Une autre caractéristique de la science anglaise, qui se dégageait nettement de l'œuvre de lord Kelvin, c'est cette audace à laquelle faisait allusion M. le Professeur Moureu dans une de vos précédentes réunions. Tandis qu'en général le chercheur français est prudent et souvent timide, l'investigateur anglais semble, au contraire, rechercher

dans le domaine de la science tout ce qui est imprévu, tout ce qui est audacieux.

Les résultats si curieux et si suggestifs obtenus par votre Président, M. le Professeur Baker, dans les travaux qu'il nous exposait cet après-midi, travaux qui constituent à la fois un modèle d'expérimentation, mais également un exemple d'audace, ne nous apportent-ils pas une nouvelle vérification. Extraordinaire puissance de la faculté d'imaginer des choses concrètes, audace dans la conception. audace dans l'expérimentation; ces éminentes qualités qui sont à la base de l'esprit d'invention, caractérisent votre esprit scientifique; elles ont été génératrices de vos découvertes les plus retentissantes.

Depuis mes débuts daus la science, mon enthousiasme pour la science anglaise n'a cessé de se consolider et de se développer au fur et à mesure que se succédaient les innovations sensationnelles sorties de vos laboratoires. Ce fut d'abord la mise au point par Lord Rayleigh et Ramsay d'un nouvel élément de l'air, l'argon, l'un des événements scientifiques les plus marquants de ma génération, puis vinrent l'hélium, le néon, le crypton, le xénon qui se rangèrent avec une discipline parfaite dans une nouvelle colonne de la classification de Mendeleef.

Avec ces nouveaux gaz d'une inertie chimique absolue, c'était un domaine entièrement nouveau acquis à la science; mais la classification de Mendeleef, rajeunie par ces brillantes découvertes devait prendre plus tard son plein essor et atteindre son complet développement avec la loi de Moseley. Elle a pris désormais, grâce à vous, Messieurs, une place si importante dans la science qu'elle domine à l'heure actuelle toute la chimie et condense en elle toutes nos connaissances sur la matière.

Enfin, Messieurs, car je suis obligé d'abréger, c'est d'un laboratoire de l'Université de Cambridge qu'est sortie toute l'atomistique moderne. Par l'étude systématique des phénomènes alors si complexes et si déconcertants de la conductibilité électrique des gaz, phénomènes dans lesquels on faisait autrefois jouer aux poussières un rôle souvent important, J.-J. Thompson a dégagé avec nettete la notion d'ion gazeux, précisé celle de l'électron et établi des méthodes cinétiques électriques d'une délicatesse, d'une subtilité qui dépassent toutes les prévisions les plus optimistes. Grâce à ces méthodes, il est possible d'agir avec sûreté et précision sur les atomes et les molécules, c'est-à-dire sur des individualités dont l'extrême petitesse n'a plus pour nous aucun sens réel; ces superinfiniments petits que nous ne pourrons probablement jamais voir, on les pèse, on les classe, ou les sépare dès qu'ils présentent la moindre différence dans leurs masses et on les dénombre en mettant eu évidence leur présence individuelle par certaines de leurs manifestations accessibles à nos yeux.

La découverte des corps radioactifs, l'étude rapide de leurs propriétés résulte de la mise en œuvre de ces mêmes méthodes.

Quel chemin parcouru, Messieurs, depuis le jour où le premier Ministre d'Angleterre, le marquis de Salisbury, présidait à Oxford, en 1894, la British Association, prononçait son discours retentissant

sur « les limites actuelles de notre science ». Après avoir exposé les apports de Dalton, de Kirchoff, de Mendeleeff à la notion de l'élément chimique, l'éminent homme d'état ajoutait : « Ces triomphes successifs ne nous ont pas beaucoup avancés vers la solution du problème que les atomes élémentaires ont présenté à l'humanité pendant des siècles. Savoir ce qu'est la particule insécable, si c'est un mouvement, une chose, un tourbillon, un point ayant de l'inertie, déterminer s'il y a une limite à la divisibilité de cet être, et, s'il en est ainsi, deviner comment cette limite est imposée, décider si la longue liste des éléments est définitive ou si quelques-uns ont une commune origine; toutes ces questions restent environnées de ténèbres aussi profondes qu'autrefois. Le rêve qui soutenait les alchimistes dans leurs pénibles travaux n'a sûrement point été réalisé, mais il n'a point encore été dissipé. De ce côté, les frontières de notre science restent ce qu'elles étaient il y a un grand nombre de siècles. »

Si ces conclusions négatives du marquis de Salisbury sont désormais périmées, c'est à l'Ecole anglaise que nous le devons, car c'est elle qui a été l'initiatrice des progrès merveilleux réalisés dans le domaine de l'atomistique, et c'est elle qui a apporté une part des plus importantes à son développement.

Messieurs, je remercie bien vivement encore M. le Professeur Baker et les Membres du Conseil de la Chemical Society pour leur invitation à cette brillante fête de la Science, je lève mon verre en l'honneur de la science britannique et de ses futurs succès, je bois à la prospérité de la Chemical Society, à la vieille et durable amitié qui unit la Chemical Society à la Société Chimique de France et puisque je suis Vice-Président de la Société de Chimie Industrielle, permettez-moi de l'associer également à cette union.

Sur l'onde explosive dans les mélanges gazeux.

M. Laffitte, fait de cette question, un très intéressant exposé, illustré de fort belles projections de photographies d'ondes explosives. Cet exposé sera publié au *Bulletin*.

Sur l'hydrogénation du naphtalène et de l'anthracène à température élevée, et sous haute pression, en présence de catalyseurs non hydrogénants.

M. A. Kling au nom de M. D. Florentin et au sien, donne connaissance, à la Société, d'un travail sur l'hydrogénation de la naphtaline et de l'anthracène, à haute température et sous pression élevée d'hydrogène, eu présence de catalyseurs non hydrogénants.

Comme suite à leurs travaux antérieurs (*C. R.*, 1926, t. **182**, p. 389 et 526) et à une note de A. Spilker et K. Zerbe (*Zeit. f. ang. Chem.*, 1926, t. **39**, p. 1138), les auteurs exposent en détail leurs travaux relatifs à l'hydrogénation de la naphtaline et de l'anthracène, en présence de chlorures du groupe de métaux terreux ($AlCl^3$, $FeCl^3$, etc.).

L'hydrogène moléculaire peut se fixer directement sur les liaisons aromatiques de ces deux carbures et les seuils de température de réaction peuvent être fixés respectivement à 475° pour la naphtaline et à 440° pour l'anthracène, sous des pressions initiales d'hydrogène de l'ordre de 100 kg./cm².

Ces seuils sont abaissés à 450° et 425-430° par l'adjonction dans l'appareil d'une petite quantité de catalyseurs.

En outre, dans le cas de la naptaline, le rendement en produits liquides passe de 30 à 60 0/0 et la teneur en carbures benzéniques de ceux-ci s'élèvent de 30 à 60 0/0. Ces produits légers sont constitués principalement par des mélanges de benzène, de toluène, de xylène, ainsi qu'en font foi les constantes physiques des différentes fractions liquides.

Avec l'anthracène on obtient des résultats analogues, le rendement en produits liquides s'élevant, avec l'emploi de catalyseurs (4 h. entre 425 et 450°), à 52 0/0 et ces liquides renfermant 38 0/0 de carbures légers, qui sont constitués par des carbures aromatiques et vraisemblablement aussi, pour une certaine part, par des carbures hydrocycliques et aliphatiques.

MM. Kling et Florentin ne peuvent donc que maintenir leurs premières conclusions, à savoir que non seulement les catalyseurs abaissent le seuil de température de réaction, mais encore augmentent très notablement, toutes choses égales, le rendement en carbures benzéniques dans les produits liquides obtenus.

M. Matsourewitsch a envoyé une note concernant *les produits obtenus par l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide et ses dérivés.* L'auteur a déterminé les poids moléculaires et étudié les réactions des produits obtenus par action des amines primaires sur la thiosemicarbazide et sur l'hydrazodicarbonthioamide. Ces produits doivent être considérés comme dérivés du triazol-1.2.4 et non de la dihydro-1.4-tétrazine-1.2.4.5, comme il avait été dit précédemment.

SÉANCE DU VENDREDI 13 MAI 1927.

Présidence de M. Delépine, *ancien vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Georges Gheorghiu, Aurelin Georgesco.

Sont proposés pour être membres titulaires :

MM. André Delaval, chimiste, 4, rue Michel-Peter, à Paris ; Paulin Minguet, ingénieur-chimiste, 30, avenue Reille, à Paris. Marc Wilmet, 8, rue des Saints-Pères, à Paris (7e).

présentés par MM. Lebeau et Courtois.

M. Albert Bonvalet, pharmacien, 1, rue Brequerecque, à Boulogne-sur-Mer, présenté par MM. Lebeau et Damiens.

M. Archibald Macpherson, 79, Castside St., Glasgow.

M. Jean Perrin, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, présenté par MM. G. Urbain et Ch. Moureu.

MM. A. Schmuck, professeur de chimie agricole à l'Institut agronomique de Krasnodar; A. Smirnoff, professeur de physiologie des plantes au même Institut; Jos. Guinsbourg, ingénieur-chimiste, assistant à l'Institut de chimie appliquée de Kharkow;

présentés par MM. Miloslatsky et G. Gabel.

M. Wladimir Perschke, professeur de chimie physique à l'Ecole polytechnique d'Oural, présenté par MM. Swietoslawsky et de Kolowsky.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Memento du chimiste (partie scientifique), de Marcel Boll et Paul Baud.

Anorganische Chemie, de Robert Schwarz.

Die Universalität der Gravitation in den grössten und Kleinsten Sytemen, du D[r] H. Koller-Aeby.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 458, le 9 avril 1927, par M. Campardou.
N° 459, le 26 mars 1927, par MM. Boisselet et Gangloff.
N° 460, le 25 avril 1927, par M. Durand.
N° 461, le 29 avril 1927, par M. Mailhe.
N° 462, le 10 mai 1927, par M. Bass.

M. le Président informe la Société de la mort de notre collègue Gustave André, membre de l'Institut, professeur à l'Institut agronomique, ancien président de la Société Chimique. Il rappelle les principaux travaux du défunt et présente à sa famille les condoléances de la Société.

Sur la transformation des phénols des hydrocarbures en présence de catalyseurs et d'hydrogène sous pression.

M. A Kling, au nom de M. D. Florentin et au sien, expose à la Société les résultats obtenus par eux en faisant agir les catalyseurs déshydratants sur les phénols et le cyclo-hexanol, en présence d'hydrogène sous pression.

Le phénol ordinaire fournit, après 4 heures, en présence d'alumine et à 470-480°, de 30 à 45 0/0 de benzène, de même les trois crésols sont transformés en benzène et toluène; le *p*-crésol paraît se tranformer plus aisément que ses deux isomères.

Toutefois il se produit également une faible quantité de carbures aliphatiques résultant de l'ouverture du noyau aromatique.

De même le cyclohexanol fournit, dans les mêmes conditions,

avec un très bon rendement, des hydrocarbures, qui sont constitués par un mélange de cyclohexane et de carbures aliphatiques (hexane normal), tandis qu'Ipatiew, en opérant sous une pression initiale d'hydrogène de 40 atmosphères, avait obtenu du cyclohexène.

Eu résumé, dans cette méthode, il y a à la fois déshydratation et hydrogénation de la molécule. Elle permet donc le passage direct du phénol ou de l'alcool au carbure saturé correspondant en l'absence de tout catalyseur hydrogénant.

Les phénols des goudrons de basse température ont fourni aux auteurs des résultats analogues.

Procédés pour l'élimination des groupes sulfoniques dans les dérivés de l'anthraquinone.

M. Charles MARSCHALK a observé au cours d'autres travaux que le produit de réduction de l'acide quinizarine-2-sulfonique obtenu par l'action de certains réducteurs (hydrosulfite de soude en milieu aqueux, chlorure stanneux en milieu chlorhydrique sur cette substance) perdait son groupement sulfonique avec une facilité étonnante par l'action d'alcalis ou de sels alcalins en solution aqueuse à température ordinaire, ou par ébullition de cette solution sans aucune addition.

Les produits de cette réaction sont la quinizarine et l'acide sulfureux, respectivement le sulfite alcalin.

Comme on observe qu'en absence d'air la réaction se passe de la même manière on doit l'attribuer à une élimination du groupe sulfonique par transposition moléculaire, l'hydrogène fixé préalablement sur les groupes cétoniques servant à réaliser cette élimination par réduction.

Cette nouvelle réaction s'applique également à d'autres acides sulfoniques de dérivés anthraquinoniques, tout en n'étant pas d'une application générale.

C'est aiusi que l'auteur a obtenu la *p.p*-diamido-anthrarufine en partant de ses acides mono et disulfoniques, ce dernier pouvant être désulfoné en deux phases successives ou en une seule opération.

L'élimination complète des groupes sulfoniques de cette substance n'a pas été décrite encore.

On a également obtenu la 1-amino-4-anilido-anthraquinone à partir de son acide 2-sulfonique.

Comme les substances décrites se comportent tout autrement quand on les réduit en milieu alcalin, qu'elles se réoxydent à l'air sans perdre leurs sulfoconjugués l'auteur en déduit une différence entre la constitution de ces produits d'hydrogénation sans toutefois émettre d'hypothèse à ce sujet.

Il met la réaction d'élimination de groupes sulfoniques en parallèle avec la transformation eu quinizarine de la leucoquinizarine I du brevet allemand N° 89027, substance qui est un produit d'hydrogénation de la purpurine et doit sa transformation en qui-

nizarine à une élimination d'un oxhydryle par transposition moléculaire. (Voir également le mémoire de K. H. Meyer et A. Sauder, *Ann.*, t. **420**, p. 124).

Les réactions décrites démontrent le rôle que peuvent jouer dans certaines réactions les groupements cétoniques dans la molécule de l'anthraquinone. Les résultats de ces recherches avaient été déposés par la Compagnie Nationale des Matières colorantes et Manufacture de Produits chimiques du Nord réunies, Etablissements Kuhlmann, dans le pli cacheté N° 2172 à l'office National de la Protection industrielle à la date du 7 mars 1925, donc plus d'un mois avant le brevet allemand de l'I. G. Aktiengesellschaft sur le même sujet.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur quelques transpositions moléculaires.

Mme Ramart et Mlle Amagat ont étudié les transpositions moléculaires qui accompagnent la déshydratation des alcools primaires de formule générale :

$$\begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Ar désigne un radical aromatique.

R pouvant être un radical gras ou aromatique.

Pour ces alcools, les produits normaux de déshydratation devraient être d'après leur formule, des carbures éthyléniques disubstitués dissymétriques :

$$\begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}OH - H^2O \rightleftarrows \begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix} \!\!>\! C = CH^2$$

La transposition lors de la transformation des alcools en carbures non saturés n'est pas une nécessité structurale.

L'isobutylcarbinol est le seul composé possédant le groupement >CH.CH².OH dont on ait, avant le présent travail, étudié les produits de déshydratation. Il donne naissance par perte de H²O à un mélange de deux carbures : l'isobutylène (produit normal de la réaction) et le diméthyléthylène symétrique dont la formation se fait à la suite d'une transposition moléculaire :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}OH \rightleftarrows \begin{matrix} (CH^3)^2C = CH \\ CH^3\text{-}CH = CH\text{-}CH^3 \end{matrix} + H^2O$$

Le mélange contient au moins 2 parties du premier pour une du second.

Afin d'observer l'influence exercée sur le sens de la réaction par la présence en α vis-à-vis de la fonction alcool de différents radicaux, les auteurs ont préparé un certain nombre d'alcools pos-

sédant le même groupement que l'isobutylcarbinol $>CH.CH^2.OH$:

Ces alcools sont les suivants :

Le phényl-2-propanol-1, le phényl-2-butanol-1, le phényl-2-méthyl-3-butanol-1, le diphényl-2.3-propanol-1, le diphényl-2.2-éthanol-1, le p-tolyl-2-phényl-2-éthanol-1.

La plupart de ces alcools n'étaient pas connus, non plus que les éthers et les amides qui, par réduction, ont donné naissance à ces alcools (seuls le phényl-2-propanol-1 et le diphényl-2.3-propanol-1 avaient été signalés).

L'influence des substituants est très nette : contrairement à ce qui se passe avec l'isobutylcarbinol, dans tous les cas étudiés c'est le carbure de transposition qui se fait en quantités prépondérantes, et la proportion de ce carbure ainsi formé est en rapport direct avec le poids moléculaire des radicaux. Il a déjà été difficile de mettre en évidence la formation de carbure normal dans le cas du phényl-2-méthyl.3-butanol-1 et cela a été impossible avec les diaryléthanols.

La réaction peut être représentée par le schéma :

$$\begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix}\!\!>CH{-}CH^2{-}OH - H^2O \left\langle \begin{matrix} Ar{-}CH{=}CH{-}R & \text{(carbure de transposition)} \\ \begin{matrix} Ar \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}CH^2 & \text{(carbure normal)} \end{matrix} \right.$$

Les alcools ont été déshydratés par la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires.

Les carbures ont été identifiés par leurs dibromures lorsque ceux-ci étaient cristallisés, et par leurs produits d'oxydation.

Sur la préparation des indanones.

Mlle P. AMAGAT expose la préparation de l'indanone et de la tétralone. Elle indique que l'on obtient ces deux cétones, très facilement et avec de bons rendements, en condensant le chlorure d'hydrocinnamyle et le chlorure de l'acide phénylbutanoïque avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Elle n'observe pas de réaction analogue dans le cas du chlorure de cinnamyle. Dans ce cas il se forme la benzalacétophénone, la réaction normale a lieu.

Isomérisation des oxydes d'éthylène et polarité alternée.

M. Tiffeneau montre que, dans les phénomènes de transposition moléculaire de la série des α-glycols et de leurs dérivés (halohydrines, amino-alcools et oxydes d'éthylène), les influences exercées par les capacités affinitaires des radicaux substituants sont multiples; il expose dans quelle mesure on peut, dans ces phénomènes, faire intervenir non pas seulement la notion de polarité alternée induite comme il a été signalé par M. Darzens et par M. Prévost, mais aussi celle de polarité induite simple.

Il importe pour dissocier ces diverses influences d'examiner séparément les deux phases des réactions transpositrices : phase

de désorganisation conduisant à la forme intermédiaire (I) et phase de réorganisation conduisant à la forme définitive (II) :

(I) $\begin{matrix} R^2 \\ R^1 \end{matrix} \!>\! \underset{\underset{|}{O}}{C}\!-\!\dot{C} \!<\! \begin{matrix} R^3 \\ R^4 \end{matrix}$ (II) $R^1\!-\!CO\!-\!C \!\begin{matrix} \diagup R^2 \\ -R^3 \\ \diagdown R^4 \end{matrix}$

I. — *Phase de désorganisation.* — Pour les aminoalcools et les halohydrines, le passage à cette forme, par élimination de NH^3 ou de HX, ne dépend que de la position initiale du groupe aminé NH^2 ou de l'atome d'halogène. Dans le cas où ces dérivés sont obtenus par action de XOH sur les dérivés éthyléniques ou de NH^3 sur les oxydes d'éthylène, cette position est elle-même conditionnée par la nature des radicaux substituants et l'on sait notamment que, pour le cas de XOH, l'halogène se porte toujours sur le carbone possédant les radicaux à plus fortes capacités affinitaires (Tiffeneau et Mlle Lévy), ou, comme l'avait déjà exprimé d'une autre manière Noyes, sur le carbone le plus électropositif.

Par contre, pour les α-glycols et pour les oxydes d'éthylène correspondants, le passage à la forme intermédiaire (I) dépend de la nature des radicaux substituants. Ce sont donc ces réactions qu'il convient d'étudier pour préciser l'influence des capacités affinitaires de ces radicaux. Toutefois, pour les α-glycols, cette réaction est conditionnée en outre par la nature du réactif (SO^4H^2 dilué à chaud ou SO^4H^2 concentré à froid); les conclusions qu'on peut formuler sont donc plus précises en ne considérant que le cas des oxydes d'éthylène pour lesquels peuvent être envisagés les trois groupes ci-après permettant de comparer les substituants les plus divers (1).

1° *Comparaison du C^6H^5 avec H, R ou C^6H^5 substitué.*

$C^6H^5\!-\!CH\!-\!CH\!-\!H$ $C^6H^5\!-\!CH\!-\!CH\!-\!R$ $C^6H^5\!-\!CH\!-\!CH\!-\!C^6H^4\!-\!OCH^3$ (chaque fois avec pont O entre les deux CH)

On peut en conclure qu'au point de vue des capacités affinitaires : $C^6H^5 > H$; $C^6H^5 > R$; $C^6H^5 < CH^3O\!-\!C^6H^4$ (2). Ces conclusions correspondent à ce qu'on savait déjà sur le caractère électro-polaire de ces radicaux (voir notamment le récent travail de Kharasch et Marker) et elles peuvent par conséquent s'exprimer parfaitement en langage polaire;

2° *Comparaison du phényle et de l'anisyle à deux radicaux méthyle ou phényle.*

Phén. $CH\!-\!C \!<\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ Anis. $CH\!-\!C \!<\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ Anis. $CH\!-\!C \!<\! \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$ (chaque fois avec pont O entre CH et C)

(M. Tiffeneau et Mlle Lévy). (M. Lagrave).

(1) Voir le rapport de MM. Tiffeneau et Orékhoff, IIe Conférence Solvay (Bruxelles).

(2) Il en est de même pour le *p*-tolyle (Mlle J. Lévy).

En tenant compte de ce que $CH^3 < C^6H^5$, on peut écrire $C^6H^5 < 2CH^3 < 2C^6H^5 <$ Anisyle.

Ainsi, d'une part, la capacité affinitaire de deux méthyles est supérieure à celle d'un phényle et, d'autre part, la capacité affinitaire d'un anisyle atteint presque celle des deux phényles. Il est donc possible de préciser les valeurs relatives des divers radicaux et de les exprimer plus facilement qu'on ne saurait le faire en langage polaire.

3° *Comparaison des radicaux $C^6H^5(CH^2)^n$ et de l'atome d'hydrogène.*

M. Sfiras a étudié toute une série d'oxydes des carbures $C^6H^5.(CH^2)^n.CH=CH^2$ pour $n=1$ à 4. Dans tous les cas, il a observé que la rupture a lieu du côté de CH^2.

$$C^6H^5\text{-}(CH^2)^n\text{-}CH\text{-}CH^2 \quad (\text{pont } O)$$

Il s'en suit que les quatre radicaux homologues (benzyle, phényléthyle, phénylpropyle et phénylbutyle) ont une capacité affinitaire inférieure à celle de l'hydrogène. Cette conclusion, déjà connue pour le benzyle, ne concorde pas pour le phényléthyle avec la théorie de la polarité alternée. On devrait en effet avoir pour $C^6\overset{+}{H^5}\text{-}\overset{-}{CH^2}\text{-}\overset{+}{CH}$ une capacité affinitaire au moins égale à celle du méthyle : or, on sait que pour l'oxyde de propylène, la rupture a lieu dans les deux sens.

II. — *Phase de réorganisation.* — Au cours de cette phase, qui comporte pour les deux radicaux R_1 et R_2 une même possibilité structurale de migration, on constate, aussi bien pour les oxydes d'éthylène que pour les autres dérivés, que c'est tantôt le radical à faible capacité affinitaire qui émigre (cas des radicaux acycliques comparés entre eux) tantôt le radical à forte capacité (cas des radicaux cycliques).

La notion de polarité induite et notamment les changements de signe provenant de la rupture de l'oxygène pontal et d'une façon générale du passage à la forme I (Prévost) ne suffisent pas à expliquer ces contradictions.

Au surplus, il semble bien que ce n'est pas seulement la nature des radicaux substituants fixés sur le carbone porteur de l'oxygène qui intervient, mais, aussi la nature des substituants fixés sur le carbone voisin. Jusqu'à présent la théorie de la polarité induite simple ou alternée est incapable à elle seule d'expliquer les phénomènes migrateurs proprement dits dans la série des α-glycols et de leurs dérivés.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 28 MARS 1927.

Sur les aminoxydes des alcaloïdes. — Action des anhydrides et chlorures d'acides : N-déméthylation de bases tertiaires hétérocycliques.

MM. Max et Michel Polonovsky exposent ce qui suit:

Parmi les réactions qui décèlent la mobilité de l'oxygène aminoxydiques, les unes sont caractérisées uniquement par un départ d'oxygène gazeux, les autres s'accompagnent d'une oxydation secondaire de la molécule par l'atome de O transposé. C'est, par exemple, une réaction de ce dernier type qui donne naissance à la série oxésérinique à partir de la génésérine et de ses dérivés.

En vue de provoquer une migration de ce genre, MM. Max et Michel Polonovski, poursuivant leurs recherches sur les aminoxydes, ont étudié l'action des anhydrides d'acides organiques, et en particulier de $(CH^3CO)^2O$, sur ces composés : la transposition de O s'accompagne alors, dans le cas des aminoxydes N-méthylés, de l'arrachement du méthyle, oxydé en formol. Cette réaction s'est révélée comme une des plus précieuses pour l'obtention des bases secondaires par déméthylation des bases tertiaires hétérocycliques, selon le schéma :

$$[\ \text{N-CH}^3\ ] \xrightarrow{H^2O^2} [\ \text{N}{\swarrow^{O}_{\searrow CH^3}}\ ] \xrightarrow{(RCO)^2O}$$

$$[\ \text{N-COR}\ ] \xrightarrow{H^2O} [\ \text{NH}\ ] + \text{RCOOH}$$

Cette réaction s'étend d'ailleurs, à toutes les bases tertiaires N-alcoylées.

Lorsque l'aminoxyde, traité par $(CH^3CO)^2O$ ne contient aucun groupement susceptible de réagir avec cet anhydride, il fournit directement le N-acyle de la base *nor*. Lorsqu'au contraire, il contient une fonction alcoolique ou phénolique, il conduit à un dérivé diacylé à l'oxygène et à l'azote. On réalise facilement la saponification partielle ou totale de ces dérivés. On obtient ainsi, à volonté, par une hydrolyse ménagée (par KOH alcoolique normale), le monoacétylé à l'azote, ou, par une ébullition prolongée avec H^2SO^4 au 1/5, la base secondaire elle-même.

L'anhydride benzoïque conduit, par l'intermédiaire des dérivés benzoylés, aux mêmes bases *nor*. Les chlorures d'acides se comportent comme les anhydrides.

Les auteurs décrivent les nouveaux dérivés acétylés et benzoylés

obtenus au cours de ces recherches, qui ont porté principalement sur les aminoxydes des alcaloïdes du groupe du tropane (atropine, hyoscyamine, apoatropine, tropanol, tropidine, scopolamine) et du granatane (méthylgranatoline, pseudopelletièrine).

MM. Max et Michel Polonovski décrivent également quelques nouveaux aminoxydes qu'ils ont préparés en vue de cette étude N-oxyde de granatoline, N-oxyde de tropanone. Ils donnent, à propos de l'obtention de cette dernière cétone, une amélioration du procédé d'oxydation sulfochromique du tropanol.

Ces auteurs décrivent enfin un nouvel aminoxyde d'alcaloïde tertiaire non alcoylé, le N-oxyde d'émétine.

Contribution à l'étude du cholestérol.

M. E. Montignie continuant ses recherches sur le cholestérol a déterminé :

1° L'indice d'iode de cette substance. Cet indice est variable avec le temps, l'iode se fixant progressivement sur le composé.

2° L'action de l'acide sulfurique alcoolique à chaud sur les α et β-cholestérylènes a montré que le premier composé subissait une hydratation conduisant au cholestérol, le second contenant une fonction éther-oxyde n'est pas modifié.

3° L'anhydride phosphorique à la température de 150-160° donne naissance à 2 composés :

a) α-cholestérylène provenant de la déshydratation au cholestérol.

b) Un carbure $C^{26}H^{42}$ provenant d'une oxydation suivant la réaction

$$C^{27}H^{46}O + 3O = C^{26}H^{42} + 2H^2O + CO^2$$

4° Le bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique employé selon les indications de L. Simon ne parvient pas à détruire le cholestérol en produits moins complexes. On n'obtient que de l'oxycholesténone.

Contribution à l'étude des émétiques.

M. Pariselle rappelle qu'il a montré par une étude polarimétrique, l'existence des émétiques neutres alumino-alcalins : COOX-CHO-AlO-CHOH-COOX. Ceux de sodium et de potassium sont décomposés totalement par un excès d'alcali en tartrate et aluminate, tandis que celui d'ammonium résiste à l'ammoniaque en excès.

Il a pu mettre en évidence par le même procédé l'existence des émétiques mono et diacides, mais dans ce dernier cas on observe une variation assez rapide du pouvoir rotatoire, variation qui indique une transformation de l'émétique en tartrate d'alumine.

M. Pariselle a également exposé les recherches qu'il poursuit sur les émétiques d'antimoine, de cadmium, de plomb, de thallium et de glucinium.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 MARS 1927.

Présidence de M. MOREL, président.

Sur la constitution des organomagnésiens.

M. KIERZEK, sur le conseil de M. le professeur Grignard, a essayé de préparer le composé MgIOH par action de l'eau, en solution dans l'éther anhydre, sur CH^3MgI. Il a obtenu un précipité pulvérulent blanc surmonté d'une couche d'éther incolore. Mais abandonné à lui-même, surtout à la lumière, ce précipité jaunit assez rapidement, en même temps que l'éther se colore lui-même de façon analogue. M. Kierzek a constaté que la liqueur éthérée contient MgI^2 et qu'en soumettant le précipité ci-dessus à l'épuisement par l'éther anhydre, on sépare la majeure partie de l'iode sous forme d'iodure. On devrait donc être en présence du complexe $MgI^2,Mg(OH)^2$.

De même en reprenant les expériences de Mingoia sur la préparation de MgX.SH, M. Kierzek n'a pu isoler que MgX^2 et $Mg(SH)^2$. En outre, les magnésiens carbonatés et épuisés par l'éther à l'ébullition cèdent une quantité appréciable de MgX^2.

L'auteur montre, par un grand nombre d'exemples, que beaucoup de réactions des organomagnésiens de Grignard se produisent de même avec les organomagnésiens symétriques de Löhr ; l'analogie entre les réactions présentées par chacun de ces groupes de magnésiens et les résultats obtenus par l'auteur le conduisent à accorder sa préférence à la formule double de Jolibois pour représenter la constitution des organomagnésiens de Grignard, cette formule est, en outre, corroborée par la détermination ébullioscopique du poids moléculaire dans l'éther.

Ce serait donc cette dernière formule qu'il y aurait lieu d'adopter et cela conduirait en outre à supprimer la formule oxonium des organomagnésiens, l'éther devant être considéré simplement comme de l'éther de cristallisation.

A la suite de la communication précédente, M. GRIGNARD discute les conclusions de M. Kierzek.

D'abord il n'y a pas d'objection fondamentale à l'existence des organomagnésiens mixtes puisque l'on connaît des formes mixtes avec la plupart des métaux qui donnent des organométalliques.

S'il existait une nécessité constitutionnelle, pour ces corps, d'exister seulement à l'état de complexes d'un halogénure de métal et d'un organométallique symétrique, le poids moléculaire de ce complexe devrait être égal au poids moléculaire du mixte multiplié par le nombre exprimant la valence du métal. Or les organoaluminiques mixtes préparés par Grignard et Jenkins ont encore un poids moléculaire double alors qu'il devrait être triple : $[AlI^3,2Al(C^2H^5)^3$

et $2AlI^3,Al(C^2H^5)^3$]. La grandeur moléculaire ne constitue donc pas un argument probant ; c'est une anomalie du genre de celles que l'on rencontre fréquemment en cryoscopie et ébullioscopie.

Il suffirait d'ailleurs qu'il y eût une très faible quantité du composé symétrique en équilibre, au sein de l'éther, avec le mixte, pour que l'extraction à peu près complète de l'halogénure de magnésium fût possible.

Il est possible aussi que le composé mixte soit très peu stable et se dédouble avec facilité sous de faibles influences, par exemple, sous une légère élévation de température. Il semble bien que ce soit ce qui se passe dans le cas étudié par M. Kierzek. Le composé blanc pulvérulent, insoluble dans l'éther, est probablement MgIOH. Mais il se transforme rapidement, même à la lumière diffuse : c'est à ce moment que se produit le brunissement du produit et de l'éther dans lequel passe en solution MgI^2.

M. D. Ivanoff fait la même critique que M. Grignard et suggère d'opérer sur des corps solides comme le sont par exemple certains carbonates magnésiens mixtes. Il serait même plus recommandable de faire l'extraction de MgX^2 à basse température de façon à éviter l'équilibre possible entre les formes asymétrique et symétrique.

$$2RCO^2MgX \rightleftarrows (RCO^2)^2Mg,MgX^2$$

M. Grignard déclare que l'expérience mérite d'être tentée ; mais pour les raisons indiquées précédemment, elle ne saurait constituer une preuve qu'en faveur de la forme mixte, si elle était négative.

Un mémoire détaillé sera publié prochainement dans le *Bulletin* par M. Kierzek.

MM. Grignard et Blanchon ont préparé quelques formes énoliques, en utilisant, soit les organomagnésiens comme agents énolisants, soit les dérivés monochlorés éthyléniques des cétones d'après la méthode décrite dans une communication précédente.

L'acétophénone-énol a été préparé à partir de son éther chlorhydrique, obtenu lui-même par l'action de PCl^5 sur l'acétophénone. Par action de CH^3COOK en milieu alcoolique l'éther chlorhydrique est transformé en éther acétique qui est alors saponifié par l'eau bouillante. Un dosage d'hydroxyle a indiqué 75 0/0 de forme énolique.

Eb. = 205°, D_4^{15} = 1,018, n_D^{15} = 1,54320, Rm. calculée 36,5, Rm observée 37,1. Cette forme énolique se tautomérise rapidement.

L'énol de l'oxyde de mésityle a été obtenu par énolisation au moyen de CH^3-CHMgBr-CH^3 puis traitement par CH^3COCl et décomposition par l'eau bouillante. L'énol obtenu donne 70 0/0 d'hydroxyle et revient à la forme cétonique en cinq heures. Eb. = 134° ; D_4^{22} = 0,8510 ; n_D^{22} = 1,45001 ; Rm. calculée 30,16 ; Rm. observée 30,8. Comme produit secondaire il a été obtenu l'éther acétique (Eb. = 172°) de l'alcool triméthyl-2.3.5-hexène-4-ol-3 (Eb. = 163°).

L'énol de la carvone a été obtenu par action de C^2H^5MgBr Eb$_{12}$ = 114-115° ; $D_4^{?}$ = 0,957 ; $n_D^{?}$ = 1,51510 ; Rm. calculée 46,3

observée 47,2 ; pourcentage en forme énolique 96,5, il revient en 20 heures à la forme cétonique. Comme produit secondaire, les auteurs ont isolé l'éther acétique ($Eb_{12} = 142°$) et l'alcool ($Eb_{12} = 135°$) correspondant à l'action normale de C^2H^5MgBr sur la carvone.

L'énol de la thuyone a été obtenu à raison de 32 0/0 par l'action du bromure d'isopropylmagnésium.

La forme énolique revient intégralement à la forme cétonique en 15 heures. Dosage d'hydroxyle ; 83,5 0/0.

$Eb_{12} = 84\text{-}85°$; $D_4^{15} = 0,901$; $n_D^{15} = 1,45401$; Rm. calculée 44,9 ; observée, 45,7.

Il se produit en outre l'éther acétique ($Eb_{12} = 124°$) et l'alcool ($Eb_{12} = 115°$) résultant de l'action normale du bromure d'isopropylmagnésium sur la thuyone.

L'énol de la cyclohexanone a été obtenu par l'action énolisante du bromure d'isopropylmagnésium. L'acétate d'énol a été saponifié par l'eau bouillante additionnée d'acide oxalique.

Le produit obtenu contient 13 0/0 de forme énolique et se tautomérise rapidement.

Il a été obtenu en outre l'acétate d'isopropylcyclohexanol ($Eb_{12} = 132°$) et l'alcool correspondant ($Eb_{12} = 125°$).

Sur la réduction catalytique des phénols dans le vide.

MM. Grignard et Mingasson, dans une précédente communication, ont préparé directement, par hydrogénation catalytique du phénol, sur le nickel, en milieu gazeux dans le vide et avec un rendement quantitatif, la forme énolique de la cyclohexanone, ou cyclohexène-1-ol-1.

Ils ont préparé son éther acétique, dont ils ont donné les constantes.

Cet acétate, par ébullition avec une solution d'acide oxalique à 1 0/0, agissant à la fois comme saponifiant et stabilisant, donne un mélange céto-énolique, qui après 12 heures contenait 77 0/0 de forme énolique.

L'indice était : $n_D^{12} = 1,4590$.

L'indice de la cyclohexanone à la même température était : $n_D^{12} = 1,4542$.

La forme énolique s'est complètement tautomérisée en 80 heures.

MM. Grignard et Mingasson avaient pensé obtenir directement l'éther acétique du cyclohexanol, en hydrogénant dans les mêmes conditions, l'acétate de phényle. Mais ils n'ont observé qu'un phénomène de coupure à l'oxygène phénolique, avec production de benzène d'une part, et d'acide acétique d'autre part qui tue rapidement le catalyseur.

Ils rapprochent ce fait de l'insuccès complet auquel MM. Sabatier et Murat ont été conduits en réduisant les éthers de l'alcool benzylique. Il y a coupure avec formation de carbure et d'acide.

Les auteurs ont également hydrogéné le phénétol sous pression réduite. Mais là encore, ils n'ont observé qu'un phénomène de coupure en éthanol et benzène. La coupure a toujours lieu entre l'oxygène phénolique et le noyau.

Les auteurs ont étendu leur méthode au paracrésol, qui à l'encontre du métacrésol, ne donne à pression ordinaire, que des traces de cétone.

Dans ce cas encore, en opérant à 145°, sous 18 mm. ils ont préparé la paraméthylcyclohexanone avec un rendement théorique.

Mais ils ont constaté dans ces conditions, que la cétone s'hydrogénait quatre fois plus vite que le crésol. C'est pourquoi ils ont obtenu un maximum de cétone assez faible (5 0/0). Ce maximum peut être élevé à 10-12 0/0 avec un catalyseur neuf et en réduisant le débit d'hydrogène.

Dans aucun cas, ils n'ont eu production d'hydrocarbure, comme par la méthode au noir de platine, qui avec le paracrésol en fournit 32 0/0 (Vavon et Berton).

Les auteurs ont montré que le produit obtenu n'était pas, à proprement parler, la paraméthylcyclohexanone, mais le méthyl-1-cyclohexène-3-ol-4, ou forme énolique de la cétone précédente, dont ils ont préparé l'éther acétique.

Ils ont trouvé pour constantes de ce corps : Eb. = 80-82° sous 12 mm.

$\alpha_D^{14} = 44°,45$; $n_D^{14} = 1,4608$; $d_4^{14} = 0,9813$.

R. M. calculée pour l'acétate d'énol : 42,9 trouvée : 42,85.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

Séance du 7 Avril 1927.

Présidence de Mlle Cauquil.

M. Godchot fait connaître quelques synthèses de glycols à fonction éther-oxyde qu'il a réalisées par action des organo-magnésiens sur le diglycolate d'éthyle ou ses homologues.

Par action de CH^3MgI sur le diglycolate d'éthyle, il a isolé l'$\alpha.\alpha_1$-tétraméthyl-diéthylène-glycol :

```
      CH²-C=(CH³)²
     /    |
   O      OH
     \
      CH²-C=(CH³)²
          |
          OH
```

fusible à 65°; par action de C^6H^5MgBr, sur le même éther-sel, il a obtenu l'$\alpha.\alpha_1$-tétraphényldiéthylèneglycol, fusible à 126° :

```
      CH²-C=(C⁶H⁵)²
     /    |
   O      OH
     \
      CH²-C=(C⁶H⁵)²
          |
          OH
```

qui, chauffé en solution acétique, perd une molécule d'eau, pour donner le dioxyde de diéthylène $\alpha.\alpha_1$-tétraphénylé :

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \quad C^6H^5 \\ \diagdown \diagup \\ CH^2\text{-}C \\ O \diagup \quad \diagdown O \\ \diagdown CH^2\text{-}C \diagup \\ \diagup \diagdown \\ C^6H^5 \quad C^6H^5 \end{array}$$

fusible à 178-179°.

Par action de C^6H^5MgBr sur le méthyl-éthyldiglycolate d'éthyle

$$\begin{array}{l} C^2H^5\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

l'auteur a également obtenu l'α α-tétraphényl-β-éthyl-α-méthyl-diéthylène-glycol,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}C{=}(C^6H^5)^2 \\ \quad O \diagup \qquad OH \\ \quad \diagdown \qquad\quad | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}C{=}(C^6H^5)^2 \end{array}$$

fusible à 142-143° qui, chauffé en solution acétique lui a donné le dioxyde de diéthylène-$\alpha.\alpha_1$-trétraphéuylé-β-éthylé-β-méthylé :

$$\begin{array}{l} C^2H^5\text{-}CH\text{---}C{=}(C^6H^5)^2 \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad O \qquad O \\ \qquad\quad | \qquad | \\ CH^3\text{-}CH\text{---}C \;\; (C^6H^5)^2 \end{array}$$

fusible à 65°.

L'étude de ces différents corps ainsi que la généralisation de la méthode qui leur a donné naissance sont poursuivies.

MM. Godchot et Bédos font connaître les résultats qu'ils ont obtenus en faisant réagir CH^3MgI sur l'oxyde de cycloheptène, $CH^2\langle\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \end{array}\rangle O$, (Eb. : 161°). Cet oxyde ne se comporte pas dans cette réaction comme les autres oxydes hydroaromatiques déjà étudiés par eux (oxyde de cyclopentène, oxyde de cyclohexène, oxyde de *p*.méthylcyclohexène) car, au lieu d'isoler un alcool secondaire cycloheptanique orthométhylé, ils ont obtenu le méthyl-1-ol-1-cycloheptane (Eb. ; 82-83° sous 20 mm.), obtenu déjà par Wallach par action directe de CH^3MgI sur la cycloheptanoue. Cet alcool tertiaire, déshydraté par chauffage en prés. de $KHSO^4$, leur a

fourni régulièrement le Δ_1-méthylcycloheptène $CH^2 \langle \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CH^3 \end{matrix}$ (Eb. : 137-138°) obtenu également par Wallach ($d_{15} = 0,8294$; $n_D^{15} = 1,4581$; R. M. = trouvée : 36,19; calculée pour C^8H^{14} : 36,47 ; nitrosate, P. F. 97-98°; nitrosochlorure, P. F. 106°). Ces faits démontrent nettement que l'oxyde de cycloheptène s'isomérise au contact de CH^3MgI pour donner d'abord la cycloheptanone qui réagit ensuite normalement pour engendrer l'alcool tertiaire dont dérive le carbure non saturé cité plus haut.

MM. Godchot et Bédos, à la suite de certains faits publiés récemment par MM. Gough, Huter et Kenyon (*J. of. the Chemical Society*, 1926, p. 2052) sont amenés à penser qu'il peut exister plus de deux stéréoisomères ortho-disubstitués du cyclohexane, bien que la théorie de Bayer n'en prévoit que deux.

Leur assertion repose en effet sur les faits suivants : on connaissait avant les travaux des chimistes anglais, deux ortho-méthylcyclohexanols; l'un, probablement le trans, décrit pour la première fois par Sabatier et Mailhe ; obtenu par hydrogénation de l'orthocrésol (phtalate acide, P. F. 122-123°; phényluréthane, P. F. 105°), l'autre, décrit par les auteurs, obtenu par action de CH^3MgI sur l'oxyde de cyclohexène (phtalate acide. P. F 128°; phényluréthane, P. F. 71°; *Bull. Soc. chim.*, t. **37**, p. 1458 ; 1925) et auquel ils avaient attribué la constitution probable d'un isomère cis. Les chimistes anglais ayant isolé un autre orthométhylcyclohexanol (phtalate acide, P. F. 89-90°, phényluréthane, P. F. 78-80°, *p*.nitrobenzoate, P. F. 35-36°) par fractionnement des phtalates acides provenant du mélange d'alcools obtenus par hydrogénation catalytique de l'orthocrésol, MM. Godchot et Bédos ont été amenés à vérifier l'existence de l'alcool décrit par eux et confirment à nouveau cette existence : leur alcool a fourni, en plus des dérivés caractéristiques déja cités, un *p*.nitrobenzoate, fusible à 56°, c'est-à-dire différent de ceux signalés par les savants anglais pour les autres stéréoisomères (P. F. 65° et 35-36°).

Craignant en outre que ces chimistes aient eu mains une combinaison (cis + trans) des phtalates des deux alcools déjà connus, les auteurs ont fait cristalliser en milieu benzénique un mélange équimoléculaire des phtalates de ces deux alcools, mais si cette expérience leur a fourni une combinaison quasi intégrale des deux phtalates. fusibles vers 102-103°, ils n'ont pas retrouvé le phtalate P. F. 89-90° de l'orthométhylcyclohexanol des chimistes anglais. De plus la viscosité absolue à 25° de l'orthométhylcyclohexanol de MM. Godchot et Bédos. régénéré du phtalate acide P. F. 128° est égale à 0,100 alors que celles des deux autres orthométhylcyclohexanols sont respectivement égales à $\eta_{25°} = 0,336$ et $\eta_{25} = 0,155$ (déterminées par MM. Gough, Hunter et Kenyon).

Comme conclusions, MM. Godchot et Bédos pensent pouvoir admettre qu'il peut exister plus de deux dérivés ortho-disubstitués du cyclohexane, ce qui ne peut s'expliquer que par le fait que les 6 atomes de carbone du noyau, contrairement à la théorie de Baeyer

ne sont pas dans un même plan et qu'il faut sans doute tenir compte de la théorie de Sachse (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1363 et *Zeit.*, *Ph. Ch.*, 1892, t. **10**, p. 203 et 1893, t. **11**, p. 185) qui, par voie mathématique, a pu démontrer que ces 6 atomes peuvent être répartis dans deux plans différents.

M. Brun expose les recherches qu'il a entreprises, au Laboratoire des Carburants de Montpellier, pour l'établissement d'un procédé d'analyse physique des liquides alcooliques, il montre que la méthode du compte-gouttes, déjà couramment employée pour déterminer le titre d'un alcool, peut être étendue au cas des mélanges de trois liquides.

S'occupant ensuite des mélanges peu miscibles, il montre comment leurs propriétés, et en particulier leurs tensions sont influencées par le voisinage de l'état critique de miscibilité.

M. Fonzès-Diacon fait une communication sur la rétrogradation du soufre insoluble dans le sulfure de carbone contenu dans la fleur de soufre.

En quatorze ans, l'insoluble est passé de 32,5 0/0 et 26,5 0/0, la fleur de soufre étant conservée dans l'obscurité; la lumière solaire active cette rétrogradation qui s'accélère davantage sous l'actiou des rayons ultra-violets; dans ce dernier cas, il y a simultanément formation d'anhydride sulfurique qui peut jouer un certain rôle dans l'action anticryptogamique du soufre.

La volatilité du soufre insoluble, mesurée par la hauteur de sulfuration que présente une bande de papier d'argent plongée dans un récipient renfermant diverses variétés de soufre, est plus grande que celle des soufres solubles : soufre trituré et soufre précipité, ce qui pourrait expliquer la supériorité de la fleur de soufre sur les autres formes de soufres jaunes dans la lutte contre l'oïdium.

Société chimique de France. — Sectiou de Nancy.

SÉANCE DU 2 AVRIL 1927.

Présidence de M. Guntz, *président.*

M. Krajcinovic présente au nom de M. le professeur Marek un nouvel appareil pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, qui est construit par M. le professeur Marek (Faculté technique à l'Université de Zagreb, Institut de chimie organique, Yougoslavie).

Le tube à combustion est chauffé extérieurement par un four électrique (220 v. $\times$ 1^{amp},6). La substance est brûlée par un courant d'oxygène. Une fenêtre ménagée dans le four laisse voir la combustion que l'on peut régler en agissant sur une tige qui permet de rapprocher ou éloigner la substance de la zone chauffée.

Les appareils absorbeurs sont reliés au tube par une soupape à mercure. La quantité de substance nécessaire pour une combustion varie de $0^{gr},1$ à $0^{gr},15$. Le volume d'oxygène employé est de 3 à 4 litres. Une combustion demande de 20 à 40 minutes.

La supériorité de cet appareil se trouve dans sa simplicité, sa commodité et dans la rapidité de l'analyse. Il donne des résultats plus précis que ceux que l'on obtient par la méthode à l'oxyde de cuivre.

Il sert indifféremment pour toutes les substances liquides ou solides, qu'elles contiennent de l'azote, du soufre ou des halogènes.

Cet appareil est aussi économique tant par sa construction, que par le chauffage.

M. Vavon ajoute que ses élèves se sont familiarisés très vite avec cet appareil, qui est maintenant employé pour toutes les combustions de son laboratoire.

Etude de quelques propriétés de l'acide phosphomolybdique.

M. Malaprade expose que l'acide phosphomolybdique jaune $P^2O^5.24MoO^3.3H^2O$ se forme à partir de solutions de PO^4H^3 et d'acide molybdique, *le potentiel d'oxydation* du complexe étant plus élevé que chacun de celui de ses composants, on peut suivre sa formation en mesurant le potentiel d'oxydation d'une solution d'acide molybdique à laquelle on ajoute progressivement de l'acide phosphorique. E (mesuré par rapport à l'électrode normale à H^2) passe brusquement de $0^v,6$ à $0^v,82$ pour une très faible addition d'acide phosphorique. Pour une quantité de PO^4H^3 supérieure à celle qui correspond à $P^2O^5.24MoO^3.3H^2O$, E baisse notablement. Un excès de PO^4H^3 détruit donc à froid l'acide phosphomolybdique; la solution résultante ne présente plus les réactions chimiques de l'acide phosphomolybdique.

La même étude, suivie avec des mesures de pH, n'indique rien; on obtient une courbe continue.

On peut appliquer cette méthode à la recherche des corps qui peuvent déplacer l'acide phosphorique de son complexe pour se combiner à l'acide molybdique : le procédé opératoire peut être double :

1° On ajoute l'acide phosphomolybdique à un tel corps; le complexe phosphomolybdique est détruit;

2° On peut aussi mesurer le potentiel d'oxydation d'un mélange de solutions d'acide molybdique et du corps examiné, auquel on ajoute *progressivement* PO^4H^3. Dans le cas de la formation d'un complexe molybdique PO^4H^3 ne pourra se combiner.

Dans les deux cas, E n'atteindra pas la valeur caractéristique de $P^2O^5.24MoO^3.3H^2O$.

Nous avons appliqué cette méthode aux acides malique, fluorhydrique et periodique.

L'acide malique détruit l'acide phosphomolybdique; c'est une réaction d'équilibre.

L'acide fluorhydrique décompose l'acide phosphomolybdique.

Nous avons isolé, par action de HF sur le phosphomolybdate d'ammoniaque en milieu concentré, des cristaux de fluomolybdate d'Am plus ou moins acides, mais où $\frac{Mo}{F} = 4$; ces cristaux ont vraisemblablement la constitution $MoO^2F^2.2F(NH^4,H)$, $MoO^2F^2.2(FNH^4)$ ce corps a été décrit par Mauro (*Gazz. Chim. Ital.*, t. **18**, p. 120).

L'acide periodique donne avec l'acide molybdique un acide hexamolybdoperiodique $I^2O^7.12MoO^3.5H^2O$, dont on n'a isolé que les sels, mais dont nous avons démontré l'existence en solution diluée (*Bull.*, 1926, t. **39**, p. 300).

Ici, nous ajoutons progressivement IO^4H (corps le plus oxydant), à l'acide phosphomolybdique. E a au départ la valeur 0v,82 (acide phosphomolybdique seul), puis baisse jusqu'à 0v,76, valeur correspondant à l'acide hexamolybdoperiodique beaucoup moins oxydant que ses constituants, E remonte ensuite brusquement dès que IO^4H est en excès. Les valeurs de E deviennent de plus en plus élevées quand on recommence l'expérience en augmentant les concentrations des solutions étudiées, car en milieu concentré, l'acide periodique ne déplace pas l'acide phosphorique du complexe phosphomolybdique.

Cette méthode ne donne de résultats positifs que s'il se forme dans les conditions de l'expérience des complexes plus stables que l'acide phosphomolybdique, et ayant des potentiels d'oxydation nettement différents de celui de cet acide. Dans le cas contraire, le complexe phosphomolybdique n'est pas détruit.

Contribution à l'étude de l'oxydation permanganique en milieu alcalin.

M. le Bihan, au nom de M. Cornubert et au sien, a exposé les faits suivants. En 1922 M. Cornubert a indiqué que l'oxydation permanganique de l'α-méthylallylcyclohexanone en milieu alcalin, donnait naissance à des produits différents suivant la nature de l'alcali utilisé : glycol en présence de soude à la chaux, glycol et oxyde d'éthylène en présence de potasse à l'alcool [*Bull.* (4), t. **31**, p. 698]. Ce résultat ayant paru surprenant, l'étude a été reprise; elle a fait aboutir à cette conclusion qu'il n'y a pas la moindre différence entre les oxydations réalisées en présence de potasse pure, de soude pure, de soude et de chaux pures. Il a été démontré que l'oxyde d'éthylène 1° provient du glycol par déshydratation sous l'influence de la chaleur, dans des conditions déterminées, le même glycol pouvant être distillé sans décomposition dans des conditions très peu différentes; 2° ne représente pas un terme intermédiaire entre la chaîne non saturée initiale et la chaîne glycol comme Nametkine l'a montré de son côté [*Bull.* (4), 1926, p. 608, 635, 883]. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

M. Apchié expose au nom de M. Vavon et au sien propre la suite de leurs travaux sur les α isopropyl-cyclopentanols (*Bull.*, t. **39**, p. 1108).

Ces auteurs ont préparé les α-isopropylcyclopentanols *cis* et

trans à l'état pur en saponifiant les phtalates acides correspondants. Ces alcools bouillent à 85° sous 20 mm.

La phényluréthane *trans* fond à 63°.

La phényluréthane *cis* fond à 103°.

L'étude de l'éthérification des deux alcools montre que le corps *trans* s'éthérifie plus vite que le corps *cis*, le rapport des vitesses étant de l'ordre 3.

Les succinates acides des deux alcools ont été également préparés, le corps *cis* fond à 48°, son isomère étant liquide.

La saponification des succinates se fait avec une grande différence de vitesse, le succinate *cis* se saponifiant beaucoup plus lentement que son isomère (10 à 20 moins vite suivant les conditions).

Tous ces faits sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique.

Une étude succincte a également été faite sur les vitesses d'oximation des cyclopentanones α-substituées qui, à ce point de vue, se classent dans l'ordre suivant : cyclopentanone, propylcyclopentanone, cyclopentylcyclopentanone, isopropylcyclopentanone.

Les vitesses d'oximation étant entre elles comme 180-8-1,6-1.

Des essais faits sur des cétones éthyléniques substituées ont montré que la solution alcoolique de ces cétones évolue en fonction du temps. Ainsi la vitesse d'oximation d'une solution d'α.α'-dicyclopentylidène-cyclopentanone faite depuis un mois est 48 fois plus grande que celle d'une solution fraîchement préparée.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU VENDREDI 25 FÉVRIER 1927.

Présidence de M. BATTEGAY.

ÉLECTIONS :

Le Bureau est ainsi constitué pour 1927 :

Président..........	MM. VOLMAR.
Vice-Président.....	FLATT.
Secrétaire..........	BRANDT.
Secrétaire-adjoint..	BETZ.
Trésorier..........	TRUFFAULT.

Nouvelles recherches sur la réduction catalytique des nitriles.

M. BUPE expose ce qui suit :

La réduction catalytique des nitriles par l'hydrogène en présence de nickel, nous fournit d'abord une aldimine, qui peut être hydro-

lysée en aldéhyde, puis la réduction se poursuit jusqu'à l'amine primaire ou secondaire.

Presque toujours les nitriles purement aliphatiques ne forment que des amines secondaires ; s'il y a un groupe -NH^2 dans le noyau benzénique contenant le radical -CN, ce dernier n'est pas réduit du tout.

Pour fournir de nouvelles contributions à la connaissance de la réduction catalytique des nitriles, l'auteur a fait les recherches suivantes en collaboration avec M[lles] Dr Schärer et Bernstein, et MM. Heckendorn, Huber, Kump, Pieper, Engel.

I. — La réduction des tolunitriles et des bromo-benzonitriles montre que la position du groupe substituant dans le noyau benzénique n'exerce aucune influence sur le processus de réduction du nitrile, mais que seule la nature du radical influe.

II. — Réduction des nitriles cétoniques ou non saturés.

a) $C^6H^5CH{=}C(CN){-}COOC^2H^5 + 2H^2 \rightarrow$ donne :

$\rightarrow C^6H^5CH^2{-}CH(CHO){-}COOC^2H^5$

ou peut-être, plutôt : $C^6H^5CH^2{-}C({=}CH{-}OH){-}COOC^2H^5$

b) (noyau benzénique)$-CH{=}C(CN){-}CO^2C^2H^5$, $-NO^2$ $+ H^2$ donne $\longrightarrow$ (noyau benzénique)$-CH{=}C{-}COOC^2H^5$, $-N{=}C{-}NH^2$ (cycle)

ce dernier, traité avec l'acide nitreux à chaud donne :

(noyau benzénique)$-CH{=}C{-}COOH$, $-N{=}C{-}OH$ (cycle) (préparé déjà par Friedländer)

c) $C^6H^5{-}CH{-}CH^2{-}CO{-}C^6H^5$ / $C^2H^5{-}CO^2{-}CH{-}CN$ (liés) $+ 2H^2$ donne $\longrightarrow$ $C^6H^5{-}CH{-}CH^2{-}CO{-}C^6H^5$ / $CH^2{-}CH^2{-}NH^2$

en petite quantité et surtout l'éther éthylique de l'acide diphénylhexahydronicotinique :

$$
\begin{array}{c}
C^6H^5 \\
| \\
CH \\
\swarrow \quad \searrow \\
C^2H^5{-}CO^2{-}CH \qquad CH^2 \\
| \qquad\qquad | \\
CH^2 \qquad CH{-}C^6H^5 \\
\searrow \quad \swarrow \\
NH
\end{array}
$$

(III) $\underset{\text{CO-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-CN}} + 2\text{H}^2 \xrightarrow{\text{donne}} \underset{\text{CO-CO}^2\text{-C}^2\text{H}^5}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-CH}^2\text{NH}^2}$

se cyclisant en $\underset{\text{CO-CO}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-CH}^2}\!\!>\text{NH}$

Cette phényl-dicéto-pyrrolidine montrant des propriétés acides aura donc une des deux formules :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-CH}^2\text{-N=C(OH)-CO}$ (cycle) ou $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C-CH}^2\text{-NH-CO-C(OH)}$ (cycle, C=C)

Ses dérivés benzoylé, phénylhydrazone, éther méthylique, quinoxaline par condensation avec l'ortho-phénylène-diamine. ont été préparés :

(IV) $\underset{\text{CN}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5} + \text{H}^2 \xrightarrow{\text{donne}} \underset{\text{CHO}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}$

et celui-ci :

$\xrightarrow{+\text{H}^2} \text{C}^6\text{H}^5\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \xrightarrow{-\text{H}^2\text{O}} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=}\underset{\text{CHO}}{\text{C}}\text{H-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$

et enfin : $\xrightarrow{+\text{H}^2} \underset{\text{CHO}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5}$

mais cette aldéhyde n'est pas identique à l'aldéhyde mentionné précédemment (2a).

V. — La réduction catalytique du phényl-acéto-oxyméthylène-nitrile donne l'aldimine :

$\underset{\text{CH-OH}}{\overset{}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-C-CN}}} + \text{H}^2 = \underset{\text{CH-OH}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-C-CH=NH}}$

et avec l'eau se transforme en :

$\underset{\text{CH-OH}}{\text{C}^6\text{H}^5\text{-C-CHO}}$

c'est le phényl-oxyméthylène-acétaldéhyde, premier représentant d'un nouveau genre d'aldéhydes qui offrent un grand intérêt en raison de leurs aptitudes réactionnelles très élevées.

Le dérivé correspondant de la naphtaline :

$C_{10}H_{7}$: CH–CN ‖ CH–OH donne C–CHO ‖ CH–OH

VI. — Le nitrile de l'acide campholique ne fournit, par réduction catalytique que l'amine secondaire :

$$\left[\begin{array}{c} CH \\ CH^2 \quad | \quad CH^2 \\ | \quad CH^3\text{-}C\text{-}CH^3 \\ CH \quad | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array}\right]^2 NH$$

SÉANCE DU SAMEDI 26 MARS 1927.

Présidence de M. Y. VOLMAR.

Contribution à la connaissance du raffinage chimique des huiles minérales.

MM. G. HUGEL et CERCHEZ exposent ce qui suit :

L'objet de cette étude a été la précipitation des résines et des matières asphaltiques contenues dans les huiles minérales au cours du raffinage chimique avec l'acide sulfurique concentré.

En mélangeant de l'acide sulfurique concentré et des fractions, même légères, d'huiles minérales. il se forme une émulsion de l'acide dans l'huile qui est très stable. Peu à peu il y a apparition de points noirs qui se rassemblent en flocons et qui restent très longtemps en suspension, prolongeant ainsi l'action de l'acide. Nous avons essayé d'abréger le temps d'action de l'acide en accélérant la précipitation des boues vitrioliques.

Il a été trouvé que cette précipitation se fait presque instantanément par addition de quantités mesurées de bases organiques telles que par exemple l'aniline, la diméthylaniline, la pyridine, la quinoléine, etc.

Le pouvoir précipitant de ces bases paraît dépendre de leur solubilité dans les huiles minérales. Une solubilité limitée assez

faible comme celle de l'aniline, semble être la condition la plus favorable à une précipitation totale et rapide.

La précipitation totale des résines et asphaltes dépend en outre de la durée d'action préalable de l'acide sulfurique. Le temps nécessaire est de l'ordre de 15 à 30 minutes seulement.

En traitant ainsi un gaz oil polonais (*d.* 0,856 à 20°, viscosité 1,45 à 20°) avec 3 0/0 d'acide concentré pendant 30 minute et en précipitant les boues vitrioliques formées avec 1,5 0/0 d'aniline, on obtient, du point de vue de la décoloration de l'huile, le même résultat qu'en la traitant avec 6 0/0 d'acide et en laissant se faire la précipitation naturellement, ce qui demande plusieurs heures.

Les pertes d'huiles sont ainsi réduites au cours du raffinage à un minimum. Voici des chiffres qui montrent pour une huile de graissage la relation entre la durée d'action de l'acide et les pertes en huile et en viscosité. L'action de l'acide a été interrompue aux temps indiqués par précipitation avec l'aniline :

Durée du traitement	Pertes	Viscoosité 20°
15 minutes	3 0/0	10,6
30 —	4	10,4
45 —	6	10,1
60 —	8	9,9
2 heures	10	9,6
12 —	14	8,7

Le premier produit de la réaction de l'acide sulfurique concentré sur les résines et les matières asphaltiques paraît être une combinaison additive labile : (Matières asphaltiques) (H^2SO^4) *x*. (Voir Gurwitsch, *Petroleum*, 1925, t. **19**, p. 1239).

Il est alors naturel d'admettre que les bases ajoutées dans les conditions précitées forment des combinaisons salines :

$$(\text{Mat. asphaltiques})\ (H^2SO^4)\ x\ (\text{bases})\ y$$

Ces combinaisons salines étant moins solubles dans les huiles précipitent plus rapidement et plus complètement. Il est en effet possible de prouver la présence de bases dans les goudrons ainsi préparés, même après élimination de l'acide en excès. Ces goudrons se présentent d'ailleurs aussi sous un autre aspect que les goudrons acides habituels : ils sont solides granuleux et non pas pâteux, et ils ont d'autres propriétés : insolubles dans le xylène.

Les pertes au cours du raffinage étant donc ramenées à un minimum, il semble donc qu'on ait intérêt à précipiter les boues vitrioliques et à abréger ainsi l'action de l'acide. Il n'en est cependant rien. Des huiles ainsi raffinées montrent après lavage à la soude une recoloration très intense. La cause de cette coloration est à chercher dans l'autoxydation de certains composés des huiles, vraisemblablement des hydrocarbures non saturés. Ces hydrocarbures sont lentement attaquables par l'acide et disparaissent plus ou moins complètement au cours du raffinage dans les conditions habituelles.

L'autoxydation se fait par fixation d'oxygène de l'air. Ceci a pu

être prouvé par l'oxydation de l'hydroxyde manganeux en absence de toutes traces d'air, au moyen d'huiles ainsi recolorées.

MM. Hackspill et Rollet appliquent au dosage de petites quantités de fer la méthode préconisée par Schlœsing pour l'analyse des nitrates. (Réduction de l'acide nitrique par un sel ferreux.)

Les auteurs, pour rendre la méthode de Schlœsing plus précise et moins délicate, provoquent la réaction dans un appareil rigoureusement vide d'air et recueillent sur le mercure l'oxyde azotique formé afin de mesurer son volume. La réaction, en elle-même est très rapide et la durée de l'opération ne dépend que du temps mis à produire le vide préalable dans l'appareil, ayant un volume total d'environ 200 cc., et de celui mis à recueillir le bioxyde d'azote.

Bien qu'ils se soient limités au dosage de quantités de fer de l'ordre du centigramme, les auteurs pensent que l'emploi de très petites cloches à gaz doit permettre la détermination d'un milligramme de fer avec une précision de l'ordre de 1/100 cmc.

M. P. Remy-Genneté a pu obtenir du baryum métallique en chauffant dans le vide, vers 1400°. du chlorure de baryum anhydre avec un excès de carbure de calcium, d'après la réaction :

$$CaC^2 + BaCl^2 = CaCl^2 + 2C + Ba$$

L'opération a été faite dans un four Chaudron-Garvin légèrement modifié par addition d'un tube réfrigéraut sur lequel le baryum se condense.

Il ne s'agit là encore que d'un premier essai sur de petites quantités ; la réaction sera faite prochainement dans un appareil plus grand afin de pouvoir en étudier le rendement et vérifier la pureté du produit. Elle sera également tentée avec le chlorure de strontium.

L'ébullition des solutions saturées, méthode d'analyse physico-chimique.

MM. Cornec et Klug exposent que l'ébullition, sous la pression normale, d'une solution contenant deux sels, commence à une température qui dépend du rapport des deux sels et de la concentration totale; la solution se concentrant par évaporation on observe, à une température dite température de sel, l'ébullition en présence d'une petite quantité de sel. La température de sel dépend uniquement du rapport des deux sels dans la solution initiale. Les courbes composition-température de sel permettent de reconnaître, dans les solutions bouillantes, l'absence de combinaison, la formation d'un sel double, une série continue de cristaux mixtes.

On a étudié : ClNa et ClK (absence de combinaison) ; NO^3Na et NO^3K (absence de combinaison); ClNa et BrNa (une série de cristaux mixtes); ClK et BrK (une série de cristaux mixtes avec un mélange indédoublable); SO^4Cu et $SO^4(NH^4)^2$ un sel double à solubilité congrnente); SO^4Zn et $SO^4(NH^4)^2$ (un sel double à solubilité congruente).

Analyse par fluorescence : Alcalimétrie et acidimétrie avec l'ombelliférone et la quinine comme indicateurs.

M. Y. Volmar, continuant ses recherches sur l'application des phénomènes de fluorescence à l'analyse chimique, a essayé la quinine et l'ombelliféroue comme indicateurs fluorescents en acidimétrie, en présence de la lumière de Wood.

1° La *quinine* présente un virage net de bleu au violet pâle pour $P_H = 9$. Ainsi que l'ont déjà signalé Millet et Bischoff (*C. R.*, t. **182**, p. 1616; 1926), ce virage peut être utilisé pour le dosage des acides libres, et des alcalis libres, à l'exception de l'ammoniaque. Il est applicable également, quoique avec une précision moindre, au titrage des alcalis carbonatés, mais ne peut servir pour celui des borates.

On obtient le maximum de sensibilité en faisant tomber la solution alcaline dans la liqueur acide additionnée de 1 à 2 gouttes de solution de chlorhydrate de quinine à 1 0/0, jusqu'à disparition de la fluorescence bleue. Quoique ce phénomène ne soit pas instantané, la précision est au moins égale à celle donnée par les indicateurs colorés ordinaires, mais le virage se faisant pour un $P_H = 9$, supérieur à la neutralité, il est nécessaire d'employer des liqueurs titrées, vérifiées et ajustées avec la quinine elle-même.

2° L'ombelliférone est beaucoup plus sensible et d'uu emploi plus général. Le virage, très net, du bleu à l'indigo pâle se fait pour $P_H = 6,6$ voisin de la neutralité. Les résultats obtenus ont été excellents, tant dans le titrage des acides que dans celui des alcalis libres, y compris l'ammoniaque. Celui des carbonates se fait aussi avec exactitude, à la condition d'opérer à chaud; il en est de même de celui des borates, à froid. On peut égalemeut, quoique avec uue précision moins grande, doser, avec l'ombelliférone, les sels d'acides volatils, comme les acétates, à la condition d'opérer à l'ébullition pour éliminer l'acide mis en liberté et de laisser ensuite refroidir légèrement, avant d'examiner la fluorescence.

On obtient le maximum de sensibilité en faisant tomber la solution acide dans la liqueur alcaline additionnée de 1 goutte de solution alcoolique d'ombelliférone à 1 0/0 jusqu'à disparition de la fluorescence bleue intense. Une goutte de solution 1/100 normale d'acide suffit pour provoquer le virage.

La méthode est susceptible d'emploi en microanalyse; l'ombelliférone s'est montré, dans tous les cas, un indicateur plus parfait et plus rigoureux que la quinine.

Sur la constitution du méthylène-amino-acétonitrile.

Les groupes azométhyléniques (-N=CH^2) et les nitriles (*C. R.*, t. **171**, p. 114, peuvent être très facilement hydrogénés par voie catalytique, en milieu liquide et à température peu élevée en utilisant le nickel comme catalyseur. MM. G. Mignonac et A. Issler ayant remarqué que le méthylène-amino-acétonitrile ne peut être hydro-

géné dans ces conditions ont été conduits à admettre que la polymérisation du méthylène-amino-acéto-nitrile se produit au dépens du groupement azométhylénique et aux dépens de la fonction nitrile. Ils supposent pour le méthylène-amino-acétonitrile une formule polycylique.

M. G. Mignonac et Paul Mettelock montrent que par hydrogénation catalytique des dérivés acétylés des oximes $\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}>C=N-O-CO-CH^3$ on peut obtenir directement les dérivés acétylés des cétimines $\begin{matrix}R\\R^1\end{matrix}>C=N-CO-CH^3$. (L'étude de nouvelles substances obtenues fera l'objet d'un mémoire détaillé.)

M. E. Schwarz fait fonctionner devant l'assistance une pompe Germann-Cardoso (*Journ. Chim. Phys.*, 1913), rendue automatique au moyen d'un dispositif imaginé par Langlin et Brown (*Journ. Am. chem. Soc.*, 1925) et notablement perfectionné par l'auteur.

L'appareil de M. Schwarz, bien qu'il utilise beaucoup moins de mercure que celui des américains, permet en particulier de recueillir les gaz au-dessus de la pression à partir de laquelle le fonctionnement devient automatique, et, à l'aide d'un dispositif fort simple, il empêche toute rentrée de l'air entrainé par le mercure.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 71. — Etude sur la théorie de l'état de la matière; par K. M. STAKHORSKY.

(31.3.1927.)

C'est van der Waals qui a introduit le premier dans la science une détermination rigoureuse de l'expression « pression moléculaire ». Cette grandeur $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ entre comme facteur de correction dans l'équation de l'état :

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right).(V-b)=RT$$

et dépend du volume.

Jusqu'ici, on n'est pas parvenu à déterminer la valeur de la pression moléculaire par voie purement expérimentale, elle peut pourtant être calculée sans difficulté à l'aide de certaines considérations théoriques. C'est de l'étude des méthodes de calcul de la pression moléculaire par la voie indirecte que nous allons nous occuper dans ce mémoire.

Van der Waals (1), a proposé l'équation empirique :

$$\frac{dlnp}{dT} = A\frac{T_c}{T^2} \qquad (1)$$

où p désigne la tension de la vapeur à la température absolue T, T_c — la température critique absolue et A — une constante qui n'est en général qu'une fonction encore faible de la température.

Aux basses températures vers 0,5 T_c (c'est-à-dire proches des températures de fusion des liquides) la grandeur A est à peu près égale à $\frac{a}{V} : RT_c$ (2). En désignant le volume moléculaire (V) par Mv, M étant le poids moleculaire et v — le volume spécifique, et multipliant le numérateur et le dénominateur de la partie droite par le volume moléculaire nous obtenons :

$$A = \frac{a \cdot V}{V^2} : RT_c = \frac{a \cdot Mv}{(Mv)^2} : RT_c$$

La valeur $\frac{a}{V^2}$ représente la pression moléculaire. En la désignant, pour simplifier l'expression, par B et en posant R = 82,08 on a :

$$A = \frac{B \cdot Mv}{82,08 \cdot T_c}$$

En remplaçant A dans l'équation (1) par la valeur trouvée on a :

$$\frac{dlnp}{dT} = \frac{B \cdot Mv}{82,08 \cdot T^2} \qquad (2)$$

D'autre part, on connaît l'équation thermodynamique de Clausius et de Clapeyron :

$$Ml = RT^2\frac{dlnp}{dT} = 1,985 \;\; T^2\frac{dlnp}{dT} \qquad (3)$$

En combinant les équations (2) et (3) on a :

$$B = \frac{41,35\, l}{v} \qquad (4)$$

où l est la chaleur latente spécifique de vaporisation, v — le volume spécifique. La grandeur B y est donnée en atmosphères.

On arrive à la même conclusion en partant de l'équation de Nernst (3) :

$$Ml = \frac{a}{Mv} + RT$$

(1) *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, 1899. 2 Aufl., p. 148.

(2) J. J. van Laar, *Die Zustandgleichung von Gasen und Flüssigkeiten*. Leipzig, 1924, p. 152.

(3) W. Nernst, *Theoret. Chem.*, 7 Aufl. p. 238.

si l'on néglige RT. On a dans ce cas :

$$Ml = \frac{a}{Mv}$$

En combinant cette équation avec la relation

$$B = \frac{a}{(Mv)^2}$$

on obtient :

$$B = \frac{l}{v}$$

Ainsi donc, aux basses températures, la pression moléculaire ne s'exprime pas par la moitié de la chaleur latente spécifique de vaporisation (4), mais par la chaleur lateute de vaporisation toute entière.

L'équation (4) sera notre première méthode pour calculer la pression moléculaire.

La deuxième méthode est la suivante. La pression moléculaire peut être calculée en partant de la constante a de l'équation de l'état :

$$B = \frac{a}{V^2} = \frac{a}{(Mv)^2}$$

Pour calculer la grandeur B en atmosphères il est nécessaire d'exprimer le volume en unités de volume moléculaire normal (22400 cm³) :

$$B = \frac{a \cdot (22400)^2}{(Mv)^2}$$

Pour calculer la valeur de la grandeur a à la température T on peut se servir soit de l'équation empirique de van der Waals :

$$\frac{a}{a_c} = 1 + \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

soit de l'équation proposée par van Laar (5) :

$$\frac{a}{a_c} = \sqrt[3]{\frac{d}{d_c}}$$

a_c représentant la constante a dans les conditions critiques, d — la densité à la température absolue T, d_c — la densité critique.

On peut prendre selon van Laar (6), pour la température correspondante $T = 0{,}5\, T_c$ en cas des liquides normaux la grandeur $a = 1{,}5\, a_c$. On peut écrire définitivement :

$$B = \frac{1{,}5\, a_c \cdot (22400)^2}{(Mv)^2} \tag{5}$$

(4) STEFAN, *Wied. Ann.*, 1886, t. 29, p. 655. — W. OSTWALD, Lehrbuch, I, 539. Leipzig, 1891.

(5) *Die Zustandgleichung*, p. 167.

(6) *Loc. cit.*, p. 165.

		M	r	T
Benzène	C^6H^6	78,05	1,121	280,7[illegible]
Toluène	$C^6H^5CH^3$	92,06	1,161	296,[illegible]
Oxyde d'éthyle	$(C^2H^5)^2O$	74,08	1,269	235,[illegible]
Acétate d'éthyle	$CH^3COOC^2H^5$	88,06	1,068	261,[illegible]
Acétate de propyle	$CH^3COOC^3H^7$	102,08	1,101	274,[illegible]
Tétrachlorure de carbone	CCl^4	153,81	0,616	278,[illegible]
Chlorobenzène	C^6H^5Cl	112,50	0,925	316,[illegible]
Bromobenzène	C^6H^5Br	150,96	0,695	335,[illegible]
Iodobenzène	C^6H^5I	203,96	0,579	360,5[illegible]

		M	r	T
Benzène	C^6H^6	78,05	1,2330	353,[illegible]
Toluène	$C^6H^5CH^3$	92,06	1,2850	383,[illegible]
m-Xylène	$C^6H^4(CH^3)^2$	106,08	1,3200	412,[illegible]
Oxyde d'éthyle	$(C^2H^5)^2O$	74,08	1,4380	307,[illegible]
Formiate d'éthyle	$HCOOC^2H^5$	74,05	1,1178	327,[illegible]
Chlorure d'éthylidène	CH^3CHCl^2	98,95	0,8943	330,[illegible]
Chloroforme	$CHCl^3$	119,39	0,7102	334,[illegible]
Tétrachlorure de carbone	CCl^4	153,81	0,6756	349,[illegible]
Chlorobenzène	C^6H^5Cl	112,50	1,0190	405,1
Bromobenzène	C^6H^5Br	156,96	0,7660	429,[illegible]
Iodobenzène	C^6H^5I	203,96	0,6390	461,[illegible]

t	$a_c\ 10^5$	$B'' = \frac{1.5\ a_c\ (22400)^2}{(M\ v)^2}$	p_c	$B''' = 80\ p_c$	γ	$\frac{B'}{\gamma}$	$\frac{B''}{\gamma}$	$\frac{B'''}{\gamma}$
	3727	3664	47,9	3832	30,21	131,8	121,3	126,8
	4795	3389	41,6	3328	27,09	122,2	125,1	122,8
	3332	2838	35,6	2848	23,81	»	119,2	119,6
	3519	3006	38,0	3040	27,17	»	110,6	111,9
	4908	2924	33,2	2656	25,77	»	113,5	103,1
	3892	3263	45,0	3600	27,88	125,5	117,1	129,1
	5068	3523	44,6	3568	30,51	123,9	115,5	116,9
	5692	3600	44,6	3568	32,11	119,3	112,1	111,1
	6592	3557	44,6	3568	31,00	»	114,8	115,1
			En moyenne			124,5	116,6	117,4

t	$a_c\ 10^5$	$B'' = \frac{1.45\ a_c\ (22400)^2}{(M\ v)^2}$	p_c	$B''' = 65\ p_c$	γ	$\frac{B'}{\gamma}$	$\frac{B''}{\gamma}$	$\frac{B'''}{\gamma}$
	3727	2928	47,9	3113	20,28	156,1	144,3	153,5
	4795	2493	41,6	2704	17,89	156,5	»	151,2
	6051	2245	35,8	2327	16,56	156,1	»	140,5
	3519	2136	38,0	2314	14,66	169,4	145,7	157,9
	3128	3149	46,7	3039	20,00	»	157,4	151,9
	3090	2871	50,0	3250	19,80	156,5	145,0	164,2
	3023	3061	53,8	3497	21,51	159,7	142,3	162,5
	3892	2621	45,0	2925	18,90	150,3	138,7	154,8
	5068	2806	44,6	2899	19,93	150,7	140,8	145,5
	5692	2865	44,6	2899	20,61	146,7	139,0	140,7
	6592	2824	44,6	2899	20,53	»	137,6	141,2
			En moyenne			155,8	143,4	151,3

La troisième méthode à employer pour le calcul de la pression moléculaire est fondée sur le fait, qu'à la température correspondante $T = 0,5\, T_c$ la pression moléculaire est égale, d'après van Laar (7), à 80 p_c. p_c y représente la pression critique exprimée en atmosphères :

$$B = 80\, p_c \qquad (6)$$

Les valeurs de la pression moléculaire pour la température correspondante de $T = 0,5\, T_c$, calculées à l'aide des équations (4), (5) et (6), sont réunies dans le tableau I (dans les colonnes : B'; B''; B''').

La chaleur latente spécifique de vaporisation, pour la température correspondante de $T = 0,5\, T_c$, a été calculée, d'après les valeurs de la tension de vapeur, à l'aide de l'équation de Clausias et de Clapeyron (3). Nous avons emprunté les valeurs de la tension de vapeur aux tableaux de Landolt-Bornstein II, 1354-1378 (1923).

L'examen des trois colonnes du tableau I (B'; B''; B''') fait voir que, malgré le caractère différent des procédés employés pour effectuer le calcul, les valeurs de la pression moléculaire relatives aux mêmes liquides normaux sont assez rapprochées entre elles. Il faut en outre tenir compte de ce que les valeurs de a_c présentent parfois chez différents auteurs une différence considérable et qu'on obtient pour un même corps des pressions moléculaires qui diffèrent entre elles de 300 atmosphères et même plus si l'on part de différentes valeurs de a_c.

Le tableau II a été composé d'une manière analogue Ici, les valeurs de la pression moléculaire ont été calculées pour des liquides normaux, dont les points d'ébullition s'approchent de la température correspondante $T = 0,64\, T_c$. Selon van Laar, on a, à cette température correspondante, une valeur de $B = 65\, p_c$ (8), et la constante a de l'équation de l'état de van der Waals y est égale à 1,45 a_c (9). Nous croyons d'ailleurs, que non seulement aux basses températures, mais aussi pour les températures d'ébullition, la pression moléculaire s'exprime par la valeur toute entière de la chaleur latente de vaporisation.

Les désignations de ce tableau sont les mêmes que celles du tableau I (10).

Dans ce tableau, les valeurs des pressions moléculaires calculées par des procédés différents pour les mêmes liquides normaux présentent un rapprochement encore plus satisfaisant que dans le tableau I.

D'après van der Waals (11), la relation entre la pression interne et la tension superficielle aux températures réduites doit être constante pour les liquides normaux. Pour appuyer ce fait, nous avons réunis dans les dernières colonnes des tableaux I et II les rapports

(7) *Loc. cit.*, p. 173.
(8) *Loc. cit.*, p. 173.
(9) *Loc. cit.*, p. 165.
(10) Pour la colonne B', nous avons pris les valeurs expérimentales de la chaleur latente spécifique de vaporisation suivant les tableaux de Landolt-Börnstein (1923).
(11) *Kontinuitat*, p. 176; *Zeit. physik. Ch.*, 1894, **t. 13**, p. 720.

des pressions moléculaires calculées par des méthodes différentes à la tension superficielle γ $\left(\text{exprimée en } \frac{\text{dyn.}}{\text{cm.}}\right)$ aux mêmes températures réduites (12). Nous n'avons choisi que les cas où la différence entre les valeurs des pressions moléculaires, calculées à l'aide des procédés différents, ne dépassait pas pour les mêmes liquides 300-350 atmosphères.

Prenons la moyenne de 119,5 des valeurs moyennes de la relation $\frac{B}{\gamma}$ obtenues pour chacune des trois colonnes (tabl. I), savoir : 121,5 ; 116,6 et 117,1. On peut donc admettre :

$$B = 119,5\gamma$$

pour :

$$\frac{T}{T_c} = 0,50$$

En divisant la première de ces deux équations par la seconde, on obtient :

$$B = 239\gamma \frac{T}{T_c} \qquad (7)$$

Prenons de même la moyenne 150,17 des valeurs moyennes de la relation $\frac{B}{\gamma}$ obtenues pour chacune des trois colonnes (tabl. II), savoir : 155,8 ; 143,4 ; 151,3. On peut donc admettre :

$$B = 150,17\gamma$$

pour :

$$\frac{T}{T_c} = 0,64$$

En divisant la première de ces deux équations par la seconde, on obtient :

$$B = 234,6\gamma \frac{T}{T_c} \qquad (8)$$

La constante de l'équation (7) s'approche tellement de celle de l'équation (8) qu'on peut considérer l'équation :

$$B = 236,8\gamma \frac{T}{T_c} \qquad (9)$$

comme applicable au calcul de la pression moléculaires des liquides normaux, dans la région comprise entre leurs points d'ébullition et de fusion.

(12) Les valeurs de la tension superficielle (γ) et du volume spécifique (v) ont été prises partout dans les tableaux Landolt-Börnstein et calculées pour les températures réduites 0,50 et 0,64 d'après les formules d'interpolation.

G. Jäger (13), a proposé la relation suivaule :

$$B = \frac{T\alpha}{\beta} \qquad (10)$$

pour calculer la pression moléculaire, où T est la température absolue, α — coefficient de dilatation du liquide et β — coefficient de compressibilité aux pressions faibles.

Le tableau III donne la comparaison entre les valeurs de la pression moléculaire calculées à l'aide des équations (9) et (10) pour les liquides normaux à la température de 20° C.

Tableau III.

		$\alpha.10^6$	$\beta.10^6$	$\gamma \frac{dyn}{cm}$	T_c	$B = 236,8\gamma \frac{T}{T_c}$	$B = T\frac{\alpha}{\beta}$
Chloroforme.	$CHCl^3$	1273	94,9	26,9	536,0	3482	3919
Benzène	C^6H^6	1237	95,3	28,5	561,5	3521	3803
Toluène	C^7H^8	1099	91,5	27,8	593,8	3248	3519
Éther	$(C^2H^5)^2O$	1656	183,0	16,5	470,0	2435	2651

Les valeurs de α et β dans ce tableau sont empruntées aux tableaux de Landolt-Börnstein (1923). Le plus grand écart entre les valeurs de la pression moléculaire calculées par les deux moyens pour le chloroforme ne dépasse pas 13,4 0/0.

En combinant l'équation (10) à l'équation (4) on obtient pour le calcul de la chaleur latente spécifique de vaporisation l'expression suivante :

$$l = T \frac{\alpha v}{41,35\,\beta} \qquad (11)$$

Cette équation, proposée par W. Lewis (14), s'applique bien aux liquides non associés.

Pour développer notre étude profitons de l'équation :

$$\gamma \frac{Mv}{T_c - T} = 10,06 \qquad (12)$$

donnant la relation entre la tension superficielle (γ), le volume moléculaire et la température (15).

Cette équation exprime les propriétés capillaires des liquides pour la région comprise entre les points d'ébullition et de fusion

(13) G. Jäger, *Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie*, 1906.
(14) Wm. Lewis, *Zeit. physik. Ch.*, 1912, t. 78, p. 24.
(15) K. Stakhorsky, *Journ. Soc. phys. chim. Russe.*, 1926, t. 58, p. 966; *Journ. de chim. phys.*, 1927, t. 24, p. 2021.

aussi bien que l'équation d'Eötvös :

$$\gamma \frac{(M v)^{2/3}}{T_c - T} = \text{const.}$$

En combinant l'équation (12) et l'équation (9) on a :

$$B = \frac{2382}{M v}\left(T - \frac{T^2}{T_c}\right) \quad (13)$$

Cette équation fait conclure que, pour un même liquide, la pression moléculaire est inversement proportionnelle au volume moléculaire et diminue avec l'élévation de la température.

On peut dans l'équation de van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

négliger aux basses températures la grandeur p, celle-ci étant très petite par rapport a $\frac{a}{V^2}$, et alors cette équation prendra la forme suivante :

$$\frac{a}{V^2}(V - b) = RT \quad (14)$$

D'après la proposition de van Laar (16) :

$$\frac{V - b}{V} = \frac{T}{T_c} : A \quad (15)$$

En combinant les équations (14) et (15) et en remplaçant V par Mv on a :

$$\frac{a}{V^2} \cdot \frac{M v \,.\, T}{T \,.\, T_c} = R \,.\, A$$

En remplaçant la pression moléculaire $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ selon l'équation (9) et prenant R = 82,08, on a :

$$\gamma \frac{M v}{T}\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 = 0,3466 \text{ A}$$

En remplaçant la tension superficielle (γ) par la cohésion spécifique (α^2), vu le rapport connu existant entre eux :

$$\gamma = \frac{9,81 \, \alpha^2}{2 v}$$

on a :

$$\frac{M \alpha^2}{T}\left(\frac{T}{T_c}\right)^2 = 0,0707 \text{ A} \quad (16)$$

(16) *Loc. cit.*, p. 163.

Aux températures d'ébullition des liquides, quaud on peut accepter que la relation $\frac{T_e}{T_c}$ est égale à 0,64 et que la grandeur A est égale à 6,5 (17), l'équation (16) prend la forme :

$$\frac{M\alpha^2}{T_e} = 1,12 \qquad (17)$$

C'est W. Kistiakowsky (18), qui a le premier proposé cette relation ; il prend la constante égale à 1,16 au lieu de la valeur 1,12 trouvé par nous.

Aux températures de fusion des liquides, quand on peut accepter que la relation $\frac{T_f}{T_c}$ est égale à 0,40, que la grandeur A est égale à 7 (19), l'équation (16) prend la forme :

$$\frac{M\alpha^2}{T_f} \backsim 3,0 \qquad (18)$$

Nous sommes arrivés, par la voie théorique à la même relation que P. Walden (20) a trouvé expérimentalement.

Dans l'équation (15) :

$$\frac{V-b}{V} \backsim \frac{T}{T_c} : A \ (21)$$

la partie gauche a une valeur un peu plus grande que la partie droite, aussi la constante de l'équation (18) doit-elle être un peu plus grande que 3,0. Partant des données expérimentales relatives aux liquides non associés, P. Walden la prend égale à 3,65.

Pour les liquides associés, quand on doit prendre le poids moléculaire égale à xM au lieu de M, la grandeur de x désignant le degré de l'association, les équations (17) et (18) prennent la forme suivante :

$$\frac{x \cdot M\alpha^2}{T_e} = 1,12$$

$$\frac{x \cdot M\alpha^2}{T_f} = 3,0$$

et peuvent être appliquées pour calculer le degré de l'association aux températures d'ébullition et de fusion.

Revenons à l'équation (13). En la combinant avec l'équation (4), nous obtenons :

$$Ml = 57,6\left(T - \frac{T^2}{T_c}\right) \qquad (19)$$

(17) Van Laar, *loc. cit.*, p. 166.
(18) *Nachr. d. St. Petersburger Polytechn. Inst.*, 1904, t. 1, p. 425 ; *Zeit. f. Elektroch.*, 1906, t. 12, p. 513.
(19) Van Laar, *loc. cit.* p. 166.
(20) *Zeit. f. Elektroch.*, 1908, t. 14, p. 713.
(21) Van Laar, *loc. cit.*, p. 235.

Cette équation nous permet de calculer la chaleur latente moléculaire de vaporisation (Ml) pour des liquides non associés à chaque température donnée comprise entre les points d'ébullition et fusion.

A la température correspondante de $T = 0,50\ T_c$, l'équation (19) devient :

$$\frac{Ml}{T} = 28,8 \qquad (20)$$

A la température correspondante de $T = 0,55\ T_c$, on a :

$$\frac{Ml}{T} = 25,9 \qquad (21)$$

A la température correspondante de $T = 0,64\ T_c$, on a :

$$\frac{Ml}{T} = 20,7 \qquad (22)$$

Les équations (20), (21) et (22) font voir que dans la formule de Trouton la constante croît en même temps que la température diminue et que pour les liquides normaux dans des conditions réduites elles reste const.

L'équation (19) combinée à celle d'Arrhenius-Beckmann (22) :

$$E = \frac{R\ .\ T^2}{100\ l} = \frac{1,985\ T^2}{100\ l} \qquad (23)$$

où E désigne la constante ébullioscopique, particulière pour chaque liquide, conduit à l'expression :

$$E = \frac{0,0003446\ MT}{1 - \frac{T}{T_c}} \qquad (24)$$

L'équation (24) nous permet de calculer la constante ébullioscopique pour les liquides non associés, applicable pour les températures comprises entre les points d'ébullition et de fusion. Le tableau suivant (IV) comprend les valeurs de la constante ébullioscopique calculées à l'aide des équations (23) et (24) comparées aux valeurs expérimentales obtenues par K. Drucker (23).

Aux températures d'ébullition des liquides, quand on peut accepter la relation $\frac{T}{T_c}$ égale à 0,64, l'équation (23) prend la forme :

$$E = 0,00096\ MT$$

Cette équation, proposée par E. Beckmann (24), est par conséquent un cas particulier de l'équation plus générale (24).

(22) *Zeit. physik. Ch.*, 1889, t. **3**, p. 603; 1890, t. **4**, p. 550.
(23) K. Drucker, *Zeit. physick. Ch.*, 1910, t. **74**, p. 612.
(24) E. Beckmann, *Zeit. physik. Ch.*, 1895, t. **18**, p. 474.

TABLEAU IV.

Benzène. $M = 78,05$; $T_c = 561,5$.

$t°$	$E = \frac{RT^2}{100\, l}$	$E = \frac{0,0003446\, MT}{1 - \frac{T}{T_c}}$	E expérim.
79,5	26,6	25,5	26,8
71,0	24,7	23,9	24,7
58,5	22,3	21,7	21,7
52,0	21,2	20,7	20,2
42,0	19,2	18,4	19,0
30,0	17,8	17,7	18,1
18,0	16,0	16,2	16,0

Chloroforme. $M = 119,39$; $T_c = 536,0$

$t°$	$E = \frac{RT^2}{100\, l}$	$E = \frac{0,0003446\, MT}{1 - \frac{T}{T_c}}$	E expérim.
61,0	38,3	36,2	39,1
51,0	35,5	33,7	37,0
40,0	32,5	31,0	34,5
30,0	29,8	28,7	31,0

Dans l'équation de van der Waals pour la tensiou de vapeur exprimée sous forme d'intégrale :

$$ln \frac{p_c}{p} = A \left(\frac{T_c}{T} - 1\right) \qquad (25)$$

la constante A peut être exprimée en fonction de la pression moléculaire (V. page 776) :

$$A = \frac{B \,.\, M\varphi}{82,08\ T_c}$$

En remplaçant la pression moléculaire (B) par sa valeur tirée de l'équation (13), on a :

$$A = \frac{29,02}{T_c}\left(T - \frac{T^2}{T_c}\right)$$

En portant l'expression obtenue pour A dans l'équation (25), on a :

$$ln \frac{p_c}{p} = 29,02 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2$$

En remplaçant log nat. par log dec., on a :

$$\log_{10} \frac{p_c}{p} = 12,6 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (26)$$

En multipliant l'équation (26) par l'équation (24), on a :

$$E = \frac{0,00134 \text{ MT} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)}{\log_{10} \cdot \frac{p_c}{p}}$$

Cette équation a été réduite par E. Beckmann et O. Liesche (25), par une voie toute différente. Elle est applicable à chaque pression et à chaque température donnée. Elle est applicable également pour les dissolvants qui sont associés à l'état liquide, la grandeur M représentant, dans ce cas, le poids moléculaire du dissolvant à l'état de vapeur.

Conclusion.

Les liquides se trouvent être soumis à une énorme pression interne, dont on mesure la valeur par des milliers d'atmosphères. L'influence de la pression moléculaire sur les propriétés physiques des liquides dépasse paraît-il celle des autres facteurs. C'est à cette pression moléculaire qu'est due la résistance qu'opposent les liquides aux agents extérieurs.

Cette étude est un essai tendant à établir la relation qui relie la pression moléculaire des liquides, d'une part, et la tension superficielle, la tension de la vapeur et la chaleur latente de vaporisation, d'autre part. Des équations ont été établies pour calculer les valeurs des propriétés énoncées pour des températures comprises entre les points d'ébullition et de fusion des liquides normaux. Les lois de W. Kistiakowsky, de P. Walden, de Trouton et de E. Beckmann (pour la constante ébullioscopique) apparaissent donc comme des cas particuliers de lois plus générales.

(Janvier, 1927, Kharkoff.)

(25) E. Beckmann et O. Liesche, *Zeit. physik. Ch.*, 1914, t. **86**, p. 344.

N° 72. — Sur l'échange de groupements fonctionnels entre deux molécules; par M. A. VERLEY.

(3.5.1927.)

I. — Formation des hémi-acétals métalliques d'aldéhydes et de cétones.

Dans deux mémoires publiés en 1925, dans le *Bulletin* de la Société Chimique (t. **37**, p. 537 et p. 871 ; 1925) nous avons montré que les aldéhydes et les cétones sont susceptibles de se transformer en alcools par l'échange de leurs groupements fonctionnels, avec les alcools primaires et secondaires et, réciproquement, que l'on peut obtenir ces alcools, en partant des aldéhydes et des cétones par un mécanisme analogue.

Pour expliquer ce phénomène, nous avons admis que dans les alcoolates métalliques d'aldéhyde et de cétone, que nous désignons sous le nom d'hémi-acétals métalliques, le groupement OMe avait une mobilité particulière qui lui permettait de s'échanger avec un atome d'hydrogène et que ce déplacement n'est possible que si les positions respectives de OMe et de H sont équivalentes. Dans le groupement OMe, Me peut être un métal monovalent, divalent ou trivalent. Si Me est mono-atomique, comme dans l'emploi du sodium, le groupement OMe qui se déplace est représenté par ONa. Si Me est diatomique ou triatomique, comme par exemple dans l'emploi du magnésium ou de l'aluminium, le groupement OMe qui se déplace est représenté par OMg(OR) ou OAl(OR)^2.

Dans un travail publié (*Ann. Chim.*, t. **444**, p. 221) H. Meerwein et R. Schmidt ont montré que l'on pouvait obtenir la même réaction que la nôtre sur les aldéhydes seules, en utilisant l'éthylate chloro-magnésien Cl-Mg-O-C^2H^5 au lieu de l'éthylate Mg(O-C^2H^5)^2 que nous avons signalé. Dans ce cas OMe est représenté par OMg.Cl et le sens de la réaction est identique. Aussi nous sommes étonnés que Merweein et Schmidt aient négligé de citer notre travail, que nous avons publié six mois avant le leur et qui était le résultat d'une expérience industrielle de plusieurs années et cela d'autant plus qu'ils revendiquent également l'emploi de l'éthylate d'aluminium.

Dans sa belle conférence sur les méthodes organo-magnésiennes récentes, exposées devant la Société Chimique, le 25 juin 1926 et publiée dans le *Bulletin* d'octobre 1926, M. V. Grignard a bien voulu reconnaître la priorité ne notre principe, mais il s'est attaché à décrire les expériences de Meerwein et Schmidt qui sont exposées d'ailleurs avec un luxe de détails que nous ne pouvons malheureusement pas nous permettre. On comprendra aisément qu'exploitant nos découvertes, nous sommes tenus à une certaine réserve dans l'exposé de leur mise en œuvre, sous peine de fournir aux intéressés (et ils sont nombreux) les moyens de réaliser immédiatement les fabrications qui nous ont parfois coûté des années de recherches et d'efforts. En fait, la préparation de l'alcool cinna-

mique, en partant de l'aldéhyde cinnamique, par notre méthode, est déjà le procédé qui sert à la fabrication industrielle de la presque totalité de l'alcool cinnamique utilisé dans le commerce mondial de la parfumerie.

Afin d'appuyer notre théorie sur une base solide, nous avons tenté de mettre en évidence l'existence des hémi-acétals métalliques. Si on dissout dans l'alcool éthylique une molécule d'éthylate d'aluminium fraîchement distillé et que l'on introduit ensuite une molécule d'aldéhyde ou de cétone, on obtient, dans certains cas, la formation d'un précipité gélatineux. Si l'on évapore ensuite l'alcool dans le vide, sous la cloche à acide sulfurique, il reste dans l'exiccateur une masse à peine humide, légèrement jaunâtre, qui se présente parfois sous forme vitreuse, parfois sous forme cristalline. Cette masse lavée à l'éther de pétrole, pour la débarrasser de toute trace de liquide interposé, se présente, après évaporation du dissolvant, sous forme d'une poudre cristalline parfaitement blanche, sèche et presque inodore. Cette substance retient les éléments de l'aldéhyde ou de la cétone mise en œuvre. Elle se dissout en effet dans les acides étendus avec un fort dégagement de chaleur et au-dessus de la solution du sel d'alumine formé vient surnager une huile, mélange d'alcool et des éléments de la substance rentrée en combinaison.

Combinaison des alcoolates métalliques avec les aldéhydes.

Examinons d'abord le cas des aldéhydes et prenons comme exemple une opération faite sur l'aldéhyde benzoïque.

Dans 50 gr. d'alcool absolu, on fait dissoudre au bain-marie 1/10 de molécule d'éthylate d'aluminium distillé, puis à la solution on ajoute 1/10 de molécule d'aldéhyde benzoïque fraîchement distillée et bien exempte d'acide benzoïque. Le mélange est immédiatement porté dans l'exsiccateur à vide, dans lequel on renouvelle l'acide sulfurique au bout de deux heures, pour hâter autant que possible l'évaporation de l'alcool. Quand la masse a été desséchée, ce qui a demandé environ 8 heures, il est resté dans l'exsiccateur un produit vitreux, à peine humide et légèrement jaunâtre qui s'écrase facilement et qui a été broyé dans un petit mortier avec un peu d'essence lourde (il faut éviter l'emploi d'essence légère, car dans les manipulations, le refroidissement produit par l'évaporation de l'essence amènerait la condensation de l'humidité de l'air). La pâte ainsi obtenue par broyage, est essorée ensuite dans une allonge fermée, adaptée à un récipient vide, puis lavée à plusieurs reprises par l'éther de pétrole, le plus léger possible, finalement séchée dans l'allonge même par un courant d'air sec. Il est resté une poudre cristalline, d'un blanc éclatant, parfaitement sèche, dont le poids est de $23^{gr},2$, ce qui indique que 67 0/0 des éléments de l'aldéhyde benzoïque ont été fixés par l'ethylate d'aluminium.

Cette combinaison n'attire pas l'humidité; c'est à peine si son poids a varié après deux jours d'exposition à l'air. Traitée par la quantité calculée d'acide sulfurique, en solution à 10 0/0, elle se dissout rapidement en donnant une solution claire, sur-

montée d'une couche d'huile qui possède l'odeur atténuée de l'aldéhyde benzolque. Cette huile décantée, 6gr,4 a été agitée avec 5 gr. d'une solution de bisulfite de soude à 40 0/0 et s'est prise presque immédiatement en une masse cristalline. Le magma lavé soigneusement à l'éther à diverses reprises, est décomposé ensuite par l'acide sulfurique et fournit 1gr,2 d'aldéhyde benzoïque pure. D'autre part, la solution éthérée évaporée a laissé une huile qui. distillée dans le vide, se scinde en deux fractions : une fraction légère constituée par de l'alcool benzylique mélangé d'une certaine quantité de benzoate d'éthyle et une fraction lourde constituée par du benzoate de benzyle. L'alcool benzylique a été caractérisé par sa transformation en acétate et le benzoate de benzyle par son point de fusion qui est de 20°.

En conséquence, la poudre cristalline traitée est constituée par la combinaison aluminique de :

Aldéhyde benzoïque $C^6H^5-CH[O-Al(OC^2H^5)^2][O-C^2H^5]$

Alcool benzylique $C^6H^5-CH^2-O-Al(O-C^2H^5)^2$

Benzoate de benzyle $C^6H^5-C[O-CH^2-C^6H^5][O-Al(O-C^2H^5)^2][O-C^2H^5]$

L'aldéhyde benzoïque, dont l'hémi-acétal s'est formé tout d'abord. subissant rapidement, même à la température ordinaire, les réactions d'échange, a fourni principalement ses produits de transformation et même si l'on ne prend pas la précaution d'opérer rapidement la dessiccation du mélange, on ne retrouve, après traitement, que de l'alcool benzylique, accompagné d'une certaine quantité de benzoates de benzyle et d'éthyle. Nous avons répété l'expérience précédente sur un certain nombre d'aldéhydes et nous avons vérifié que les aldéhydes heptylique, nonylique, méthylnolylacétique, duodécylique, phénylacétique, anisique, cinnamique, le citral, le citronellal, formaient également des produits d'addition avec l'éthylate d'aluminium. La réaction d'échange s'établissant plus ou moins vite suivant la nature de l'aldéhyde employée, on retrouve parfois la plus grand partie de l'aldéhyde inaltérée dans la combinaison. C'est par exemple, les cas de l'aldéhyde anisique Dans d'autres circonstances, comme avec l'aldéhyde nonylique par exemple, on ne retrouve que les produits de transformation. Cela dépend aussi évidemment de la température à laquelle on opère et la durée de contact.

Il semble donc que l'on peut affirmer que tous les aldéhydes s'unissent à l'éthylate d'aluminium, mais il est intéressant de noter en même temps qu'en solution, même concentrée, la combinaison n'est jamais complète, puisque par évaporation du dissolvant, on retrouve toujours une certaine quantité d'aldéhyde non combinée. même en présence d'un excès d'éthylate. Il se produit généralement dans la préparation de tous les hémi-acétals une élévation de température très sensible, comme cela se produit d'ailleurs dans la formation de certains hémi-acétals libres. On remarque, en effet, que les aldéhydes de la série grasse et en particulier l'aldéhyde nonylique et les aldéhydes de la classe de l'aldéhyde phénylacé-

tique, s'unissent aux alcools pour former des hémi-acétals avec un dégagement de chaleur très sensible. Nous avons mis depuis longtemps à profit cette remarque pour protéger nos aldéhydes contre l'oxydation ou la polymérisation, mais il faut avoir soin d'employer pour cela des alcools de poids moléculaire élevé, les hémiacétals méthyliques ou éthyliques se transformant spontanément, au bout de quelques mois, en acétals normaux avec élimination d'une molécule d'eau. Avec les hémi-acétals de l'alcool benzylique ou phényléthylique, le fait ne peut se produire, même au bout de quelques années et il est possible toujours de régénérer l'aldéhyde par l'action du bisulfite de soude. Si, par exemple, on additionne 115 gr. d'aldéhyde phénylacétique (1 molécule) de 108 gr. d'alcool benzylique (1 molécule) il se produit un échauffement d'une vingtaine de degrés et au bout de plusieurs semaines, tout le mélange a pris une consistance sirupeuse. Au bout de 9 mois cette combinaison titrée par le bisulfite décèle 60 0/0 d'aldéhyde tandis qu'un échantillon de la même aldéhyde phénylacétique, conservé à l'état pur, s'est transformé en un polymère de la consistance du miel et ne titre plus que 8 0/0 d'aldéhyde.

Les hémi-acétals libres, comme les hémi-acétals métalliques paraissent être en grande partie dissociés lorsqu'ils sont en solution étendue dans un dissolvant neutre. On y perçoit en effet l'odeur de l'aldéhyde avec la même intensité, qu'elle soit fournie à l'état pur ou à l'état d'hémi-acétal.

Combinaison des alcoolates métalliques avec les cétones.

Nous allons maintenant passer en revue les hémi-acétals métalliques dérivés des cétones. Ici le cas est plus simple et il se forme uniquement des dérivés d'addition de ces derniers avec l'éthylate d'aluminium, puisque la réaction d'échange ne peut s'établir qu'avec les alcools secondaires comme nous l'avons démontré.

En opérant exactement comme pour les aldéhydes, nous avons obtenu des hémi-acétals aluminiques de l'hexyméthylcétone, la butyrone, la méthylnonylcétone, l'acétophénone, la benzylidèneacétone, la méthylhepténone, l'ionone et aussi des cétones cycliques, le cyclohexanone, le camphre, la pulégone et la menthone.

En conséquence, si le camphre ne fournit pas de bornéol par voie d'échange avec l'alcool iso-propylique, ce n'est pas, comme nous l'avons exposé en premier lieu, du fait qu'il ne se forme pas de dérivés d'addition, mais bien parce qu'il n'y a pas équivalence entre les deux positions respectives de OMe et de H dans l'hémi-acétal formé par l'union du camphre et de l'alcool iso-propylique sodé.

L'éthylate d'aluminium ne retient jamais la totalité de l'acétone qui a été mise en sa présence, molécule à molécule. Le rendement varie de 40 à 80 0/0 et il reste toujours de l'éthylate d'aluminium en excès. Le fait qu'aucun dégagement de chaleur n'est perceptible lorsqu'on met en présence les deux molécules en solution, prouve que la combinaison se produit petit à petit au fur et à mesure que la solution se concentre et comme cette combinaison s'établit len-

tement, elle ne peut se compléter pendant la période trop courte de l'évaporation du dissolvant. Nous avons montré plus haut que même pour les hémi-acétals libres des aldéhydes, dont la formation s'amorce parfois immédiatement avec dégagement de chaleur, la combinaison ne se complète qu'au bout d'un certain temps, ce que l'on reconnaît à la viscosité du mélange qui n'atteint son maximum qu'au bout de plusieurs semaines.

Dans notre communication sur l'échange des groupements fonctionnels entre cétones et alcools secondaires, nous avons établi que le sodium était préférable à l'aluminium pour catalyser la réaction. Nous avons cherché en conséquence à prouver l'existence des hémi-acétals sodés des cétones, mais si l'on met en présence de 1 molécule de cétone, 1 molécule d'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu et que l'on essaie de dessécher la masse dans le vide sulfurique, il se forme après concentration un sirop visqueux qui se couvre bientôt d'une pellicule s'opposant entièrement à l'évaporation de l'alcool.

Nous avons cherché à établir le fait en suivant une autre voie.

Si les hémi-acétals sodés existent, ils doivent fournir des acétals normaux, par l'action d'un bromure alcoolique, suivant la réaction :

$$\underset{\text{Hémi-acétal sodé}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O-R_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle ONa}{|}}{C}}-R_1} + R_2-Br = NaBr + \underset{\text{Acétal normal}}{R-\overset{\overset{\displaystyle OR_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR_2}{|}}{C}}-R_1}$$

On fait dissoudre à chaud 23 gr. de sodium dans 120 gr. d'alcool absolu, puis on ajoute une molécule de méthylnonylcétone et une molécule de bromure d'éthyle. Le mélange est porté ensuite à l'autoclave à 100° pendant trois heures. On distille ensuite l'alcool qui passe mélangé d'une forte proportion d'oxyde d'éthyle. Le résidu de la distillation, lavé pour séparer le bromure du sodium, distillé dans le vide, donne un liquide qui refroidit à — 15° et amorcé par un cristal de méthylnonylcétone, se prend en une masse de cristaux dont on sépare par essorage une certaine quantité d'huile. Cette huile reprise par son poids de bisulfite à 40°, additionné d'un peu d'alcool, fournit une combinaison bisulfitique qui est essorée à son tour et lavée soigneusement à l'éther. Ce dernier abandonne, par évaporation, une certaine quantité d'une subst. (2 gr. environ) qui a une odeur fruitée toute différente de celle de la cétone primitive et qui répond à la formule centésimale $C^{15}H^{32}O^{2}$, de l'acétal éthylique de la méthylnonylcétone. Après ébullition pendant quelques heures avec l'acide sulfurique étendu, on en régénère la méthylnonylcétone à 15°.

Combinaison des alcoolates métalliques avec les éthers.

Nous avons montré précédemment, lors de l'étude des hémi-acétals dérivés de la benzaldéhyde, qu'une certaine portion de cette

dernière, subissant la réaction de Tistchenko, l'éthylate d'aluminium retenait une certaine proportion de benzoate de benzyle formé lors de cette évolution. Ce fait démontre que les éthers, comme les aldéhydes et les cétones, peuvent s'unir aux éléments des alcoolates métalliques et un grand nombre d'essais sur des éthers appartenant à la série grasse, aromatique et terpénique, ont montre que cette règle ne paraît pas souffrir d'exception.

Avec l'éthylate d'aluminium, il se forme de 30 à 80 0/0 de la combinaison ($R-C[OR_1][O-Al(OC^2H^5)^2][O-C^2H^5]$) en utilisant le mode opératoire indiqué pour les aldéhydes et les cétones.

Quant à la combinaison des éthers et des alcoolates sodés, un certain nombre de faits nous permettent également d'en affirmer l'existence. Lorsque l'on prépare les alcools par réduction des éthers, à l'aide de sodium, le mélange se prend en une masse savonneuse, parfois fort épaisse. Cette masse n'arrive à se liquéfier que lorsque la réduction est assez avancée pour avoir fait disparaître la majeure partie de l'éther. Ce fait se produit nettement dans la réduction du laurate de butyle et surtout du cinnamate de butyle, en présence d'alcool butylique et est dû indiscutablement à la formation d'un produit d'addition d'alcool butylique sodé avec l'éther en traitement. Les précipités que l'on obtient ainsi sont amorphes et gélatineux et il ne nous a pas été possible de les isoler par essorage. La combinaison du cinnamate de butyle et de l'alcool butylique sodé est très peu soluble, même à chaud dans un excès d'alcool et le soluté est opalescent et a l'apparence d'une solution colloïdale.

Conclusion. — Le groupe carbonyle en général, qu'il appartienne à une aldéhyde, une cétone ou un éther, est susceptible de s'unir aux alcoolates et nous admettons que la combinaison se fait molécule à molécule, quoiqu'il ne nous ait pas été possible d'isoler, à l'état de pureté, un composé de cette classe pour les raisons qui découlent de l'exposé précédent.

II. — Théorie de l'échange des groupements fonctionnels entre aldéhydes et cétones avec les alcools primaires et secondaires, des réactions de Claisen, Titschenko, Cannizzaro, de l'aldolisation, de la cétolisation, basée sur la mobilité du groupement OMe dans les hémi-acétals métalliques.

Dans l'exposé des expériences qui leur ont permis de reproduire notre réaction de transformation des aldéhydes en alcools primaires, MM. Meerwein et Schmidt ont fourni une explication du phénomène, que le Professeur Grignard a exposé dans sa Conférence du 25 juin 1926.

MM. Meerwein et Schmidt admettent comme nous, la formation d'un dérivé d'addition de la formule $R-CH(O-MgCl)(O-C^2H^5)$ et d'après eux ces dérivés d'addition se disloquent spontanément, même à froid, pour fournir :

$$R-CH^2-O-MgCl \quad \text{et} \quad CH^3-COH$$

Cette explication nous paraît bien peu vraisemblable, puisque jusqu'ici on n'a trouvé d'analogie que dans la transposition des éthers oxydes en aldéhydes et hydro-carbures ou des acétals aldéhydiques en aldéhydes et éthers oxydes. Or, ces dédoublements sont, à notre avis, de véritables crackings que l'on ne peut obtenir que sous l'action d'une température élevée. On n'a pu réussir, par exemple, à dédoubler le benzylidèneacétal en aldéhyde acétique et éthylphényléthylol, à la température de 200°, qu'en employant la thorine comme catalyseur et dans ce cas, rien ne prouve qu'il ne se forme pas une combinaison métallique transitoire. Ce qui paraît en outre avoir échappé à MM. Meerwein et Schmidt est le fait qu'une quantité limitée et même très faible d'alcoolate métallique est capable de transformer, dans certains cas, à froid, une quantité considérable d'aldéhyde, à condition de laisser à la réaction le temps suffisant pour que les échanges qui sont très lents, puissent se compléter.

Nous sommes justement ici en présence de ces combinaisons temporaires instables qui, dans l'esprit du Professeur Sabatier, sont l'essence même du mécanisme de la catalyse, seulement ici l'évolution complète du phénomène exige la formation successive d'une série de ces composés transitoires, au lieu d'une seule réaction intermédiaire qui suffit généralement à expliquer les opérations de catalyse. C'est pourquoi, nous avons désigné sous le nom de cycle catalytique, le parcours décrit par la molécule catalysante, qui réapparaît à son état initial lors de la fermeture du cycle.

On nous permettra de reprendre avec quelques détails les explications que nous avons fournies précédemment, sur le mécanisme de notre réaction d'échange. Désignons par R-CO-A la molécule dans laquelle A peut être soit l'hydrogène (et dans ce cas nous avons à faire à une aldéhyde) soit un groupement hydro-carboné (et dans ce cas nous avons à faire à une cétone). Désignons par R_1-CH(A_1)-OMe un alcoolate métallique où Me peut être mono-, di- ou triatomique (si Me est divalent ou trivalent, les valences restantes peuvent être satisfaites soit par un halogène, soit par un groupe oxy-alcoyl) et dans lequel A_1 peut être représenté par l'hydrogène (dans ce cas, nous avons à faire à un alcoolate d'alcool primaire) soit par un groupe hydro-carboné quelconque (et dans ce cas, nous avons à faire à un alcoolate d'alcool secondaire).

Dans la première phase de notre cycle catalytique, la molécule aldéhydique ou cétonique R-CO-A s'unit à l'alcoolate pour donner un hémi-acétal métallique, dont l'existence est maintenant démontrée :

$$\text{R-CO-A} + \text{R}_1\text{-CH(A}_1\text{)-OMe} = \text{MeO-}\underset{\text{A}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}\text{-O-}\underset{\text{A}_1}{\overset{\text{R}_1}{\text{CH}}}$$

C'est maintenant qu'intervient notre hypothèse basée sur la mobilité de OMe. Ce dernier est susceptible de se déplacer dans la molécule et de s'échanger avec un atome d'H, à la condition

expresse d'obtenir finalement une molécule rigoureusement équivalente à la précédente.

Si A et A_1 sont représentés par H (union d'un aldéhyde avec un alcoolate d'alcool primaire) les deux formules (1) et (2) :

$$(1)\quad \begin{matrix} & R & & R_1 \\ & | & & | \\ MeO- & CH & -O- & CH^2 \end{matrix} \qquad et \qquad (2)\quad \begin{matrix} R & & R_1 & \\ | & & | & \\ CH^2 & -O- & CH & -OMe \end{matrix}$$

étant rigoureusement équivalentes, l'échange a lieu.

Si A et A_1 sont représentés par des radicaux R′ et R″ (combinaison d'une cétone avec un alcoolate secondaire) les formules (3) et (4) :

$$(3)\quad \begin{matrix} & R & & R_1 \\ & | & & | \\ MeO- & C & -O- & CH \\ & | & & | \\ & R' & & R'' \end{matrix} \qquad et \qquad (4)\quad \begin{matrix} R & & R_1 & \\ | & & | & \\ CH & -O- & C & -OMe \\ | & & | & \\ R' & & R'' & \end{matrix}$$

sont aussi rigoureusement équivalentes et l'échange peut également se produire, mais si A = H et A_1 = R″ cas d'une aldéhyde en présence d'un alcool secondaire ou bien A = R′ et A_1 = H cas d'une cétone en présence d'un alcool primaire, il ne peut se produire aucun échange et la réduction des aldéhydes et des cétones n'a pas lieu, comme nos expériences nous l'ont pleinement démontré.

La deuxième phase du cycle catalytique s'écrit donc :

$$\begin{matrix} & R & & R_1 & & R & & R_1 & \\ & | & & | & & | & & | & \\ MeO- & C & -O- & CH & = & CH & -O- & C & -OMe \\ & | & & | & & | & & | & \\ & A & & A_1 & & A & & A_1 & \end{matrix}$$

Dans la troisième phase, le nouvel hémi-acétal formé, combinaison instable se dissociant aisément en solution se dédouble en fournissant l'alcoolate R-CH(A)-OMe et la molécule R-CO-A_1 et finalement dans la quatrième phase, l'alcoolate R-CH(A)-OMe se trouvant dissous dans un grand excès de l'alcool R_1-CH(A_1)-OH le métal Me s'échange et se partage entre les deux alcools proportionnellement aux masses moléculaires en présence ; l'alcoolate primitif se trouve régénéré et le cycle se ferme et il se forme R-CH(A)-OH.

La réaction est complète si l'on peut éliminer du mélange la molécule R_1-CO-A_1 afin d'empêcher la réaction inverse de se produire.

Réaction de Claisen-Titschenko.

Catalysées par une certaine quantité d'un alcoolate dans lequel le métal peut être soit le sodium, le magnésium ou l'aluminium, les aldéhydes doublent leurs molécules, d'après l'équation :

$$2R\text{-}COH = R\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}R$$

Dans la première phase du cycle catalytique, l'aldéhyde fixe l'alcoolate métallique, en formant un hémi-acétal, suivant l'équation :

$$R\text{-}COH + Alc\text{-}OMe = R\text{-}CH\begin{cases}OMe\\OAlc\end{cases}$$

Ici, le radical alcoolique Alc peut être quelconque, primaire, secondaire ou tertiaire, sans avoir aucune iulluence sur le sens de la réaction.

Dans la seconde phase du cycle, deux molécules de l'hémi-acétal se soudent et il s'élimine non *pas deux, mais une seule molécule* d'alcoolate métallique. Le produit de condensatiou prend naissance, suivant l'équation :

$$R\text{-}CH\begin{cases}OAlc\\OMe\end{cases} + \begin{matrix}MeO\\AlcO\end{matrix}\Big\rangle CH\text{-}R = Alc\text{-}OMe + \underset{OMe}{\underset{|}{R\text{-}CH}}\text{-}O\text{-}\underset{OAlc}{\underset{|}{CH}}\text{-}R$$

L'explication généralement admise pour expliquer le mécanisme de la réaction de Titschenko et Cannizzaro est celle de Kohn, Tranton, Lakmann dans laquelle on suppose que le composé transitoire qui se forme est un acétal du type (avec élimination de deux molécules d'alcoolate) :

$$R\text{-}CH\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle R\text{-}CH$$

dans lequel il existerait un anneau de quatre atomes. On sait avec quelles difficultés se ferme un tel agrégat de molécules et il nous paraît beaucoup plus vraisemblable d'admettre que la chaîne ne se ferme pas et qu'une seule molécule d'alcoolate métallique s'est éliminée.

Dans la troisième phase du cycle, nous faisons intervenir à nouveau l'hypothèse de la mobilité de OMe dans les hémi-acétals métalliques et nous supposons que OMe émigre de la position I à la position II, suivant la formule ci-dessous :

$$\underset{OMe}{\overset{(I)}{R\text{-}CH}}\text{-}O\ \underset{OAlc}{\underset{|}{\overset{(II)}{CH}}}\text{-}R = R\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}\underset{OAlc}{\underset{|}{\overset{OMe}{\overset{|}{C}}}}\text{-}R$$

Il se forme ainsi un dérivé d'addition d'un alcoolate métallique avec un éther, combinaison dont nous avons montré l'existence dans notre précédente communication.

Nous devons faire observer que les positions I et II ne sont pas équivalentes dans l'hémi-acétal formé par l'union de deux molécules d'aldéhyde avec une molécule d'alcoolate. La position II est la position *privilégiée*, puisque la réaction inverse n'est pas possible

et on ne peut, comme l'expérience l'indique, passer d'un éther à une aldéhyde sous l'influence des alcoolates.

Dans la quatrième phase, l'alcoolate métallique se détache de l'éther et est susceptible de nouveau de réagir sur l'aldéhyde.

Réaction de Cannizzaro.

Le mécanisme de cette réaction est calqué sur celui que nous venons d'exposer pour la réaction de Claisen-Titschenko.

Ici, Me est un métal monovalent, sodium ou potassium et la combinaison temporaire envisagée est un hydrate au lieu d'un alcoolate d'aldéhyde, puisqu'on opère en présence de l'eau :

1re phase : $$R\text{-}COH + NaOH = R\text{-}CH\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$$

2e phase : $$R\text{-}CH\begin{cases}ONa\\OH\end{cases} + \begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\Big\rangle CH\text{-}R = \underset{OH}{R\text{-}CH}\text{-}O\text{-}\underset{ONa}{CH}\text{-}R$$

3e phase : $$\underset{OH}{R\text{-}CH}\text{-}O\text{-}\underset{ONa}{CH}\text{-}R = R\text{-}\overset{ONa}{\underset{OH}{C}}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}R$$

4e phase : $$R\text{-}\overset{ONa}{\underset{OH}{C}}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}R = R\text{-}CO\text{-}ONa + R\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Aldolisation.

Lorsque le groupe aldéhydique COH est lié directement à un carbone primaire ou secondaire, l'action des alcalis opère la condensation de deux molécules d'aldéhyde, comme dans la réaction de Cannizaro, mais dans un sens différent de cette dernière.

Alors que la réaction de Cannizzaro exige pour s'établir une assez forte concentration de la solution alcaline et même souvent l'action de la chaleur, l'aldolisation se produit à basse température, avec des solutions alcalines même très étendues, comme celles qui résultent de l'hydrolyse de certains sels : sulfites, borate et cyanures alcalins ou alcalino-terreux. L'aldolisation est une réaction du premier degré, par rapport à la réaction de Cannizzaro qui ne peut se réaliser que lorsque le groupe est lié à un carbone tertiaire, comme dans l'aldéhyde benzoïque ou le furfurol.

Or, les aldéhydes qui peuvent s'aldoliser sont précisément celles qui sont susceptibles de s'énoliser. Depuis longtemps, on a signalé les acétates des énols, de l'aldéhyde phénylacétique, du citral, obtenus en soumettant à l'ébullition pendant quelques heures ces aldéhydes mélangées d'anhydride acétique et d'acétate de soude fondu. Nous avons observé que cette réaction était très générale et

nous avons réussi à énoliser tous les aldéhydes que nous avons eus entre les mains, qu'ils appartiennent au groupe $R-CH^2-COH$ comme l'aldéhyde phéaylacétique, ou au groupe $R-CH(R')-COH$ comme la méthylnonylacétaldéhyde, à la condition d'utiliser l'acétate de potasse qui est bien plus actif que l'acétate de soude (1).

Même le citronellal, qui paraît faire exception à la règle, s'énolise également mais aux dépens de l'hydrogène fixé sur le carbone situé dans une position telle qu'il se forme un anneau à 6 atomes de carbone, l'isopulégol.

Sous l'influence de l'acétate de potasse qui est capable de s'unir à une molécule d'acide acétique, pour fournir du bi-acétate de potasse (corps qui ne perd son acide qu'au delà de 200° et dans lequel le potassium est probablement tri-atomique) le produit d'addition de l'aldéhyde avec l'anhydride acétique perd une molécule d'acide acétique pour fournir l'acétate d'aldénol, suivant l'équation :

$$\underset{\text{Biacétate d'aldéhyde}}{R-CH^2-CH\left\langle\begin{matrix}O-CO-CH^3\\O-CO-CH^3\end{matrix}\right.} + CH^3-HO-OK$$

$$= \underset{\text{Acétate d'aldénol}}{R-CH=CH-O-CO-CH^3} + \underset{\text{Biacétate de potassium}}{CH^3-CO-OK\left\{\begin{matrix}H\\O-CO-CH^3\end{matrix}\right.}$$

Les acétates d'aldénols sont des éthers relativement stables qui ne s'hydrolyseut pas à froid, en présence de l'eau, comme le font les acétates de céténols (énols de cétones) d'où M. V. Grignard a pu libérer les énols de certaines cétones à l'état de pureté. Jusqu'ici les énols des aldéhydes n'ont pu encore être isolés; ils n'eu sont pas moins réels et on peut invoquer leur existence pour expliquer les phénomènes de l'aldolisation.

Prenons comme exemple, l'aldolisatiou type, celle de l'éthanal en présence de lessive alcaline. Certaines molécules d'aldéhyde fixant NaOH, d'autres sont énolisées et de leur rencontre surgit la molécule aldol, suivant l'équation :

$$CH^3-CH\left\langle\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right. + CH^2{:}CH-OH = CH^3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH^2-CH\left\langle\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.$$

La double liaison disparaît lors de la soudure de deux molécules laquelle s'établit *grâce à la mobilité du groupement ONa* qui se trouve maintenant transporté sur le groupe aldéhyde de l'aldol formé.

Si maintenant, nous envisageons la condensation des aldéhydes

(1) La réaction de Perkin qui donne naissance à la coumarine est une réaction du 2e degré par rapport à la réaction d'énolisation; elle ne peut se produire qu'avec les aldéhydes où $-COH$ est relié à un carbone tertiaire. Dans les autres cas on obtient les acétates d'aldénols et seulement des traces de l'acide $R-CH=CH-CO^2H$.

avec les cétones, le mécanisme est identique. C'est l'aldéhyde qui fixe NaOH et c'est la cétone qui s'énolise et la soudure se fait d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown OH\end{matrix} + CH^2\text{=}\underset{\displaystyle |\atop OH}{C}\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}\underset{\displaystyle |\atop OH}{CH}\text{-}CH^2\text{-}\overset{ONa\atop |}{\underset{|\atop OH}{C}}\text{-}CH^3$$

d'où $CH^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ par élimination de NaOH

Même mécanisme également dans l'union de deux molécules de cétones :

$$CH^3\text{-}\overset{OH\atop |}{\underset{|\atop ONa}{C}}\text{-}CH^3 + CH^2\text{=}\underset{\displaystyle |\atop OH}{C}\text{-}CH^3 = \begin{matrix}CH^3\diagdown\\ CH^3\diagup\end{matrix}C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 + NaOH$$

C'est toujours la mobilité de OMe qui entre en jeu pour effectuer la soudure.

Les aldols et les cétols possédant la fonction alcool secondaire dans la position β par rapport au groupe carbonyle, se déshydratent avec la plus grande facilité et l'élimination d'eau peut s'opérer sous l'influence des catalyseurs les plus divers et les plus inattendus, comme l'iode par exemple. Aussi lorsque l'on ne s'entoure pas de précautions spéciales, on obtient le plus généralement de la condensation des aldéhydes et des cétones entre elles, les cétones non saturées dont le type est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'en rappeler ici la formule. La déshydratation prend naissance en même temps que l'aldolisation ou la cétolisation.

Tout récemment, MM. Ch. Dufraisse et Demontvignier (*Bull. Soc. chim.*, janvier 1927, p. 12) ont indiqué le mode de préparation d'un éther oxyde de cétol, composé qu'ils ont obtenu par condensation de l'acétaldéhyde avec l'acétophénone, en solution méthylique, sous l'action du méthylate de sodium. Cette intéressante réaction qui est peut être susceptible de généralisation, vient fortement appuyer la théorie que nous venons d'exposer sur le mode de condensation des aldéhydes et cétones, sous l'influence des alcalis.

La réaction s'écrit :

$$\underset{\text{Hémi-acétal sodé}}{CH^3\text{-}CH\begin{matrix}\diagup OCH^3\\ \diagdown ONa\end{matrix}} + \underset{\text{Énol de l'acétophénone}}{CH^2\text{=}\underset{\displaystyle |\atop OH}{C}\text{-}C^6H^5} = \underset{\beta\text{-Methoxy-butyrophénone}}{CH^3\text{-}\underset{\displaystyle |\atop OCH^3}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5} + NaOH$$

et c'est toujours ONa qui se déplace, laissant le groupement OCH^3 fixé sur la molécule.

En dehors des alcalins et des alcalino-terreux, M. Grignard en collaboration avec MM. Dubien et Fluchière, a démontré que les alcoolates mixtes magnésiens étaient susceptibles de produire l'aldolisation et la cétolisation. Les alcoolates primaires sont les plus actifs et fournissent, avec les cétones, des résultats plus nets qu'avec les aldéhydes, ces dernières pouvant subir dans ces conditions les réactions d'échange et de condensation éthérée, tandis que les cétones ne peuvent échanger leurs fonctions qu'avec les alcools secondaires. Le mécanisme de ce nouveau mode de condensation des aldéhydes et des cétones est du même ordre que celui que nous avons indiqué précédemment. Le groupement mobile OMe est représenté ici par OMg (Cl, Br ou I), comme dans le cas particulier de notre réaction générale indiqué par Meerwein et Schmidt pour les aldéhydes.

L'éthylate d'aluminium ne paraît pas susceptible, du moins à basse température, de provoquer l'aldolisation. C'est donc un réactif de choix, préférable au réactif de Meerwein et Schmidt, pour réaliser l'échange des fonctions entre aldéhydes et alcools primaires.

Par contre, les dérivés sodés étant plus avantageux pour déterminer la réaction d'échange entre cétones et alcools secondaires, on ne peut éviter, dans un certain nombre de cas et en particulier avec les cétones éthyléniques de la formule R — CH = CH — CO — R que ce réactif n'amène la cétolisation aux dépens de la formation de l'alcool secondaire.

Ainsi, la benzylidèneacétone mise en présence, à froid, avec l'alcool isopropylique sodé, ne fournit que des produits de condensation avancée. Avec l'ionone, on obtient 25 0/0 d'ionol à côté du cétol provenant de la condensation de deux molécules de cétone.

On voit combien est féconde notre conception de la mobilité dans les hémiacétals du groupement OMe qui peut se déplacer non seulement en passant d'une molécule à une autre, mais encore en subissant une migration pour occuper une position symétrique ou privilégiée dans une molécule, où le groupement OMe a été introduit au préalable. Cette conception permet d'expliquer clairement nombre de condensations intéressantes et même parfois d'en prévoir le sens, lorsque cette condensation peut s'opérer de deux façons différentes.

L'analyse des conditions dans lesquelles se forme le glycol de Fossek nous permettra de fournir un dernier exemple. On sait que le glycol de Fossek :

$$\begin{matrix} & & & CH^3 \\ CH^3 \diagdown & & & | \\ & CH-CH & — & C-CH^2-OH \\ CH^3 \diagup & | & & | \\ & OH & & CH^3 \end{matrix}$$

se forme par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde isobutyrique. En premier lieu s'opère l'aldolisation de l'aldéhyde isobutyrique, suivant l'équation :

$$\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH\text{-}CH\!<\!\frac{OK}{OH} + \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH\text{-}CHO = \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH\text{-}CH(OH)\text{-}C(CH^3)_2\text{-}COH + NaOH$$

L'aldol ainsi formé possède un groupement aldéhydique relié à un carbone tertiaire. En conséquence, comme l'aldéhyde benzoïque et le furfurol, il peut subir la réaction de Cannizzaro, mais il peut également, sous l'influence de la potasse alcoolique agissant comme l'éthylate de potassium, subir une réaction d'échange avec l'alcool éthylique pour donner l'éthanal et l'alcool correspondant. L'expérience montre que les deux éventualités se produisent : Avec la potasse aqueuse, l'aldéhyde iso-butyrique fournit le glycol, avec une quantité d'acide correspondante. Sous l'influence de la potasse alcoolique, on n'obtient presqu'exclusivement que le glycol.

Sur l'échange de groupements fonctionnels. Préparation des éthers d'alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Depuis une vingtaine d'années, nous utilisons pour la préparation des éthers, une méthode générale qui nous a permis d'obtenir, dans la série terpénique en particulier, un certain nombre de dérivés qu'il est difficile, sinon impossible, de réaliser par une autre méthode. Quoique notre procédé soit maintenant connu de la plupart des intéressés, qu'il ait été signalé dans diverses publications scientifiques, pour la préparation des éthers d'alcools primaires, nous croyons utile d'en indiquer le principe et d'en exposer la théorie.

Nous avons montré précédemment que les éthers $R\text{-}CO\text{-}OR_1$ s'unissent aux alcoolates métalliques pour donner des dérivés d'addition de la formule $R\text{-}C[OR_1][OMe][OR_2]$, Me pouvant être un métal mono, di ou tri-atomique. Si un tel dérivé est dissous dans un excès de dissolvant, il est en grande partie dissocié, mais si les deux groupements R_1 et R_2 sont équivalents, la dissociation peut se produire de deux façons différentes. L'alcoolate $R_2\text{-}OMe$ fixé sur une molécule est régénéré, en même temps que l'éther primitif, mais l'alcoolate $R_1\text{-}OMe$ peut également être detaché de la molécule et en conséquence donner naissance à l'éther : $R\text{-}CO\text{-}OR_2$.

Il y a lieu de considérer différents cas, suivant que les radicaux alcooliques mis en présence sont de même nature ou de nature différente :

1° Dans 4 molécules d'alcool éthylique, on dissout 1gr,5 de sodium et on ajoute une molécule d'acétate de phényléthyle. Le mélange est chauffé pendant trois heures au bain-marie ou bien laissé à la température ordinaire pendant quelques jours. On neutralise ensuite exactement l'alcali par l'acide acétique et par distillation, on sépare d'une part le mélange d'alcool et d'éther acétique et d'autre part, le mélange d'alcool et d'acétate phényléthylique. Un dosage d'éther effectué sur les deux fractions a montré que l'acétate de phényléthyle a abandonné les 4/5 de son acide acétique à l'al-

cool éthylique. Le partage s'est effectué proportionnellement aux masses moléculaires mises en présence.

2° On répète la même expérience, en remplaçant simplement la molécule d'acétate phényléthylique par une molécule d'acétate d'octyle secondaire. Lorsque l'équilibre a été obtenu, on constate que 7/8 de l'acétate d'octyle ont été saponifiés. Le partage n'est plus proportionnel aux masses moléculaires, les groupements R_1 et R_2 n'étant plus équivalents.

3° La même opération répétée avec l'acétate de linalyle a montré que les 19/20e de l'éther ont fourni du linalool. Ce fait explique pourquoi lorsqu'on opère le titrage de l'acétate de linalyle par la potasse alcoolique. on perçoit toujours une odeur d'éther acétique. M. Béhal a décrit les précautions à prendre pour éviter une erreur d'analyse, par suite de la volatilité de l'éther acétique, dont il n'a pu s'expliquer la formatiou. Cette formation est due évidemment à ce que la potasse alcoolique agit comme si elle contenait une certaine proportion d'éthylate de potassium.

Le cycle catalytique s'écrit ainsi :

$$(1) \qquad R\text{-}CO\text{-}OR_1 + R_2\text{-}OMe = R\text{-}\underset{\displaystyle OR_1}{\overset{\displaystyle OR^2}{C}}\text{-}OMe$$

union de l'éther avec l'alcoolate :

$$(2) \qquad R\text{-}\underset{\displaystyle OR_1}{\overset{\displaystyle OR_2}{C}}\text{-}OMe = R\text{-}CO\text{-}OR_2 + R_1\text{-}OMe$$

une partie du dérivé d'addition se dissocie dans le sens indiqué par l'équation (2) :

$$(3) \qquad R_1\text{-}OMe + R_2\text{-}OH = R_2\text{-}OMe + R_1\text{-}OH$$

régénération de l'alcoolate primitif et libération de l'alcool R_1-OH.

On voit immédiatement que si l'on peut soustraire de la masse cet alcool au fur et à mesure de sa formation, la réaction sera complète.

A titre d'exemple, nous indiquons la préparation de l'anthranilate de géranyle que nous choisissons de préférence parce que cet éther ne peut être obtenu par aucune autre méthode de formation. En effet, l'acide anthranilique exige pour s'éthérifier la présence d'un très grand excès de catalyseur acide qui détruirait complètement le géraniol. D'autre part, on ne connaît ni le chlorure, ni l'anhydride de l'acide anthranilique.

Une molécule d'anthranilate de méthyle et une molécule de géraniol sont chauffées entre 100-120° en présence d'un vingtième de molécule de sodium, d'éthylate d'aluminium ou d'éthylate de magnésium. L'alcool méthylique est déplacé et distille lentement; on peut en hâter l'évacuation en opérant dans le vide. La réaction

finie, le contenu du ballon est lavé avec une solution d'acide sulfurique au dixième pour éliminer la petite quantité d'authranilate de méthyle qui n'a pas réagi et laisse l'anthranilate de géranyle, ce dernier exigeant pour entrer en solution une concentration plus forte de l'acide sulfurique. Par rectification, on obtient un liquide jaune d'or, bouillant à 188°, sous 4 mm., légèrement fluorescent et d'une odeur fine et persistante de fleur d'oranger.

La même opération réussit chaque fois qu'il s'agit de déplacer un alcool primaire par un autre alcool primaire ou secondaire d'un point d'ébullition plus élevé que celui qui entre dans la constitution de l'éther, mais elle est sans succès quand il s'agit de déplacer un alcool primaire ou secondaire par un alcool tertiaire. Il est impossible de préparer ainsi les éthers du linalool et l'insuccès provient du fait que l'alcool primaire, déplaçant entièrement l'alcool tertiaire, la réaction inverse n'est pas possible et l'alcool tertiaire ne peut se substituer à l'alcool primaire. En d'autres termes, dans une molécule R-C[OR_1][OR_2][OMe] si R_2 est un radical tertiaire, la molécule ne peut se dissocier que dans un seul sens, R_1-OMe ne peut se détacher de la molécule et c'est R_2-OMe qui s'élimine puisque l'affinité du métal pour un radical alcool tertiaire est plus grande que l'affinité du métal pour un radical alcool primaire.

Préparation des éthers d'alcools tertiaires.

Les alcools tertiaires forment une classe importante de composés dont il est facile d'obtenir un nombre illimité de représentants, par l'action des organo-magnésiens sur les cétones et sur les éthers-sels. Il est donc souhaitable de posséder une méthode qui permette d'en préparer aisément tous les éthers. Nous réalisons depuis longtemps cette préparation, en opérant une double décomposition entre certains éthers d'alcools tertiaires facilement accessibles et un éther quelconque d'alcool primaire, sous l'influence d'un catalyseur qui, dans l'espèce, est constitué par l'aicoolate de l'alcool tertiaire mis en jeu.

Soit R-CO-OT l'éther de l'alcool tertiaire, R_1-CO-OP l'éther de l'alcool primaire et T-OMe l'aicoolate mis en présence. Considérons parmi les diverses combinaisons possibles, celle qui résulte de la présence du dérivé d'addition (A) R_1-C[OP][OT][OMe] et de la molécule (B) R-CO-OT.

La molécule (A) se dissocie normalement en régénérant R_1-CO-OP et T-OMe mais en contact avec la molécule (B) elle peut également s'ioniser d'une autre façon et abandonner à cette dernière le groupement PO-Me pour former un dérivé d'addition R-C[OT][OP][OMe] *absolument équivalent au dérivé* (A).

Le cycle catalytique peut donc s'écrire comme suit :

$$(1) \qquad R_1\text{-CO-OP} + \text{T-OMe} = R_1\text{-}\overset{\displaystyle OT}{\underset{\displaystyle OMe}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\text{-OP}$$

$$(2) \quad R_1-\underset{\displaystyle OMe}{\overset{\displaystyle OT}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OP + R-CO-OT = R_1-CO-OT + R-\underset{\displaystyle OMe}{\overset{\displaystyle OP}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OT$$

$$(3) \quad R-\underset{\displaystyle OMe}{\overset{\displaystyle OP}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OT = T-OMe + R-CO-OP$$

La réaction sera complète si l'on peut éliminer R-CO-OP au fur et à mesure de sa formation.

Dans la pratique, on opère de la façon suivante :

On commence par préparer l'éther formique de l'alcool tertiaire en laissant ce dernier en contact à froid, pendant plusieurs jours, dans un excès d'anhydride acéto-formique. Tous les alcools tertiaires s'éthérifient dans ces conditions, sans se déshydrater.

On introduit ensuite dans un appareil distillatoire un mélange de une molécule de l'éther formique obtenu et une molécule de l'éther méthylique de l'acide que l'on veut unir à l'alcool tertiaire, 1/20e de molécule d'alcool tertiaire libre et 1/20e de molécule de sodium. Le mélange est porté à la température de 100-120° ; le sodium se dissout et il distille lentement du formiate de méthyle, dont on peut, dans certains cas, hâter l'évacuation en faisant le vide dans l'appareil distillatoire. La réaction est parfois très vive, elle est généralement complète au bout de 3 à 4 heures.

La même méthode de double décomposition peut être appliquée à la préparation des éthers de phénols.

Conclusion.

Les résultats qui viennent d'être exposés dérivent toujours de la conception que lorsqu'un métal fait partie d'un complexe organique, ce dernier est susceptible de s'ioniser en libérant des ions contenant le métal et ces derniers sont susceptibles de se transporter, soit dans une même molécule, soit sur une molécule différente. En conséquence, nous obtenons entre un éther-sel et un alcool, ou entre deux éthers-sels, des échanges analogues à ceux que l'on constate entre un sel et une base ou entre deux sels en milieu aqueux. Seulement l'ionisation en milieu organique étant infiniment plus faible qu'en milieu aqueux, les réactions observées sont loin d'être instantanées, comme par exemple, la formation d'un précipité en chimie minérale. Ils sont, au contraire, très lents et exigent parfois plusieurs jours, lorsqu'on opère à froid. La chaleur accélère beaucoup la vitesse de ces réactions d'échange et cela dans les limites habituelles, c'est-à-dire qu'une élévation de 10° réduit généralement de moitié la durée d'une opération.

Résumé de travaux effectués depuis 1902
aux établissements Albert Verley.

N° 73. — Sur l'isolement des cétones à l'aide de leurs complexes oxoniens; par **M. W. TSCHELINZEFF** et **Mlle L. NASAROFF.**

(7.4.1927.)

Les données que nous avons publiées (1) sur les composés oxoniens montrent que, parmi les divers composés oxygénés, ce sont les dérivés *carbonylés* qui possèdent des valences supérieures les plus fortes. En prenant pour mesure de la tension des valences oxoniennes, les effets thermiques produits lors de la formation des complexes oxoniens avec les alcoolates organomagnésieus, on peut affirmer (qu'à condition de l'égalité des radicaux) les cétones possèdent des valences supérieures plus fortes que les éthers-sels et que les acides. Les réactions de déplacement des divers composés oxygénés confirment d'ailleurs ces résultats. C'est ainsi que les éthers-sels et les acides déplacent les alcools de leurs complexes oxoniens. Enfin les valences supérieures des éthers-oxydes sont encore moins prononcées que celles des alcools.

Cet ensemble de faits conduit donc, pour des composés contenant les mêmes radicaux, à la série régulière suivantes :

Cétones → éthers-sels et acides → alcools → éthers oxydes.

L'addition de l'iodure d'éthoxymagnésium aux divers composés contenant le radical éthyle, nous a donné p. ex. les effets thermiques suivants :

	Cal		Cal
C^2H^5-O-C^2H^5........	5,05	C^2H^5-COOC^2H^5......	13,01
C^2H^5-OH...........	12,78	C^2H^5-CO-CH^3.......	14,36

Il nous semble tout à fait évident que les complexes de la *diméthylpyrone* de Collie, Tikle, Baeyer et Villiger doivent être constitués d'après le type des composés « *oxoniens-carbonyles* » (A) et non pas d'après celui des complexes « *hydroniens* » (B).

$$O\langle\begin{matrix}C(CH^3)=CH\\C(CH^3)=CH\end{matrix}\rangle C=O\langle\begin{matrix}R\\X\end{matrix}$$

A

$$\begin{matrix}R\\X\end{matrix}\rangle O\langle\begin{matrix}C(CH^3)=CH\\C(CH^3)=CH\end{matrix}\rangle C=O$$

B

En étudiant les complexes analogues, formés avec le bromure de magnésium, nous avons trouvé que les cétones (acétone, méthyléthylcétone, méthylacétylacétone et camphre) forment avec ce sel des combinaisons bien cristallisées qui permettent d'isoler ces corps de leurs mélanges avec d'autres produits. En décomposant ces complexes cristallisés par l'eau on régénère entièrement la cétone employée.

Le bromure de magnésium employé pour ces essais a été préparé en faisant tomber peu à peu le brome sur du magnésium en poudre, placé sous une couche d'éther anhydre. Vers la fin on chauffe

(1) Tschelinzeff, *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 741 ; 1925 (4), t. 37, p. 176, 181.

le mélange au bain-marie et on obtient un produit épais et huileux qui contient de 55 à 58 0/0 d'éther c.-à-d. environ 3 mol. de ce dernier par molécule de $MgBr^2$. Si la quantité d'éther est insuffisante, ce produit dépose de gros cristaux de *diéthérate* $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$; dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Subst., 0gr,5949; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,1974. Subst., 0gr,6685; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,2224. — Trouvé : Mg 0/0, 7.25 et 7.26 — Calculé pour $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$: Mg 0/0, 7.32.

Ce réactif se conserve, dans un flacon bouché à l'émeri, pendant deux mois et plus, sans subir aucun changement.

Contrairement à ce qui a lieu avec les cétones, les alcools acycliques (propylique, butylique et amylique), ainsi que les acides gras (propionique, butyrique et valérianique) ne donnent pas de précipités cristallins avec ce réactif. Les essais de précipitation des cétones ont été faits avec des solutions dans l'éther de pétrole, la ligroïne et le benzène. Les rendements obtenus montrent que cette précipitation des cétones par $MgBr^2$ représente un bon moyen pour isoler ces corps de leurs mélanges avec les hydrocarbures et avec d'autres produits.

La composition de ces complexes concorde, pour les cétones inférieures, avec celle qui a été trouvée par Menchoutkine (2) dans le cas de l'acétone. Dans le cas du camphre la composition du complexe correspond à celle du *diéthérate* ci-dessus.

Partie expérimentale.

1. *Précipitation de l'acétone d'une solution dans l'éther de pétrole.*

En ajoutant l'éthérate de $MgBr^2$ à un mélange d'acétone et d'éther de pétrole (1 : 2) on observe aussitôt la formation d'un précipité cristallin. La réaction est accompagnée d'un échauffement considérable, de sorte qu'il est nécessaire de refroidir le ballon dans l'eau froide. En agitant et en refroidissant, on obtient une poudre fine légèrement jaunâtre. Le produit, filtré et séché entre des doubles de papier-filtre, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Subst., 0gr,5560; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,1647. Subst., 0gr,2808; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,0821. — Trouvé : Mg 0/0, 6.47 et 6.38. — Calculé pour $MgBr^2.3(CH^3)^2CO$: Mg 0/0, 6.79.

La composition du complexe obtenu ne change pas si on emploie, 3, 4 ou 5 mol. d'acétone par mol. de $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$. Dans les conditions employées c'est donc la composition limite.

En décomposant le complexe par l'eau, on obtient, par gr.-molécule d'acide, env. 7gr,2 de produits résinifiés; en tenant compte des pertes inévitables, la quantité d'acétone régénérée n'est pas inférieure à 76 0/0.

(2) Menchoutkine, *J. Soc. chim. russe*, 1906, t. 38, p. 1320.

2. *Précipitation de la méthyl-éthylcétone d'une solution dans l'éther de pétrole.*

En faisant agir l'éthérate de $MgBr^2$ sur une solution de méthyl-éthylcétone dans l'éther de pétrole (1 : 2), il se forme aussitôt un précipité jaunâtre, ayant le même aspect que le produit analogue formé avec l'acétone, mais plus hygroscopique. Le produit est filtré et séché entre des doubles de papier-filtre.

Analyse. — Subst., $0^{gr},7638$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},2074$. Subst., $0^{gr},8182$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},2243$. — Trouvé Mg 0/0, 5.98 et 5.98. Calculé pour $MgBr^2.3(CH^3.CO.C^2H^5)$: Mg 0/0, 6.07.

En augmentant la quantité de cétone employée à 4 ou 5 mol. par mol. d'éthérate, la composition du complexe obtenu ne change pas.

En décomposant le complexe par l'eau on obtient, par gr.-molécule de cétone employée, env. $7^{gr},49$ de produits résinifiés et on régénère env. 75 0/0 de cétone.

3. *Précipitation de la méthyl-acétylacétone d'une solution benzénique.*

Comme la méthyl-acétylacétone est peu soluble dans l'éther de pétrole, nous avons opéré avec une solution dans le benzène (1 : 2). En mélangeant cette solution avec l'éthérate de $MgBr^2$ il se forme aussitôt un précipité cristallin, jaunâtre, qui colle un peu au papier-filtre.

Analyse. — Subst., $0^{gr},4130$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},0982$. Subst., $0^{gr},8746$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},0830$. — Trouvé : Mg 0/0, 5.19 et 4.84. — Calculé pour $MgBr^2.3(CH^3.CO.CH.(CH^3)CO.CH^3)$: Mg 0/0, 4.62.

Il est intéressant de constater que, bien que nous ayons affaire à une *dicétone*, la composition du complexe est la même que dans le cas des cétones simples.

En décomposant le complexe ci-dessus par l'eau, on régénère environ la même proportion de dicétone que dans les cas de l'acétone et de la méthyléthylcétone; la quantité de produit résinifié n'est pas beaucoup plus grande; en général, on obtient 75-76 0/0 de ce produit.

4. *Précipitation du camphre d'une solution dans l'éther de pétrole.*

En faisant agir l'éthérate de $MgBr^2$ sur une solution de camphre dans l'éther de pétrole (1 : 2) il se dépose un produit grumeleux qui se transforme en une poudre cristalline.

L'analyse d'un échantillon de ce produit, obtenu avec 1 mol. de $MgBr^2$ et 3 mol. de camphre, a donné le résultat suivant :

Subst., $0^{gr},5849$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},1360$. Subst., $0^{gr},1801$; $P^2O^7Mg^2$, $0^{gr},0425$. — Trouvé : Mg 0/0, 5.08 et 5.15 — Calculé pour $MgBr^2.2C^{10}H^{16}O$: Mg 0/0 4.98.

Un autre échantillon, prépré en employant 5 mol. de camphre pour 1 mol. de $MgBr^2$, a donné les résultats suivants :

Subst., 0gr,4116; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,0905. Subst., 0gr,3514; $P^2O^7Mg^2$, 0gr,0754. — Trouvé : Mg 0/0, 4.80 et 4.69 — Calculé pour $MgBr^2.2C^{10}H^{16}O$: Mg 0/0, 4.98.

Ces résultats montrent que la composition du complexe fourni par le camphre diffère de celles des complexes fournis par les cétones plus simples. Ce corps ne contient que deux molécules de cétone au lieu de trois. Comme l'augmentation de la quantité de camphre employé ne change pas la composition du complexe, cette dernière est par conséquent la composition-limite. Ce complexe appartient au même type que l'éthérate cristallisé $MgBr^2.2(C^2H^5)^2O$ mentionné ci-dessus.

En décomposant le complexe par l'eau, on régénère 80-82 0/0 du camphre employé, à côté d'un peu de produits résineux.

CONCLUSIONS.

1° Le bromure de magnésium $MgBr^2$ forme avec les éthers-oxydes et les cétones des combinaisons oxoniennes — les « éthérates » et les « cétonates ». Si l'éther-oxyde ou la cétone sont employés en excès suffisant, ces complexes correspondent aux deux types suivants :

I. $MgBr^2$. 2 mol. et II. $MgBr^2$. 3 mol.

D'après la théorie des composés oxoniens, on peut attribuer à ces corps les formules de constitution suivantes :

```
   R²CO–Br            R²CO—— Br
  /                  /        | \
Mg                 Mg         |  OCR²
  \                  \        | /
   R²CO–Br            R²CO——— Br
```

Nous avons proposé dans le temps (3) des formules analogues pour les complexes éthérés organomagnésiens de Grignard.

Pour les complexes formés entre $MgBr^2$ et les alcools et les acides (4), qui contiennent par molécule de $MgBr^2$ 6 molécules de composé organique, il faut admettre que les atomes de brome se trouvent à l'état pentavalent.

2° Les complexes formés entre $MgBr^2$ et les cétones se déposent facilement à l'état cristallisé et peuvent servir à l'isolement des cétones de leurs mélanges avec d'autres produits.

(3) TSCHELINZEFF, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3664; 1906, t. **39**, p. 773; *J. Soc chim. russe*, 1907, t. **39**, p. 975.

(4) MENCHOUTKINE, *J. Soc. chim. russe*, 1905, t. **37**, p. 1067; 1906, t. **38**, p. 1335.

N° 74. — Action de quelques dérivés organomagnésiens sur la N-diéthylformamide; par Nicolas MAXIM.

(16.5.1927.)

On sait que Bouveault (1) en faisant réagir différents composés organomagnésiens sur la N-diéthylformamide a obtenu des aldéhydes d'après le schéma :

$$(I) \quad H\text{-}CON(C^2H^5)^2 + RMgX \longrightarrow RCHO + HN(C^2H^5)^2$$

Il a signalé en même temps l'existence d'une réaction secondaire qui donne à partir de l'amide formique N-diéthylée des amines tertiaires conformément à l'équation :

$$(II) \quad H\text{-}CON(C^2H^5)^2 + 2RMgX = HC(R)^2.N.(C^2H^5)^2 + MgO + MgX^2$$

mais il n'a pu mettre en évidence cette réaction que dans très peu de cas et n'a pu obtenir que des quantités très faibles de bases.

Plus tard Viguier (2) en faisant réagir $CH^3\text{-}C\equiv C\text{-}MgBr$ sur la N-diéthyformamide espérait préparer — conformément au schéma (I) indiqué par Bouveault — l'aldéhyde tétrolique $CH^3\text{-}C\equiv C\text{-}CHO$. Au lieu d'obtenir l'aldéhyde tétrolique attendue il a obtenu exclusivement l'amine tertiaire $(CH^3\text{-}C\equiv C)^2CHN(C^2H^5)^2$ conformément à l'équation (II).

Au contraire Houben et Hans Doescher (3) en faisant réagir le chlorhydrate de pinène-magnésium $C^{10}H^{17}MgCl$ sur la méthylformanilide $C^6H^5N(CH^3)CHO$ ont obtenu exclusivement l'aldéhyde correspondante $C^{10}H^{17}CHO$ d'après le schéma (I).

Dans son mémoire, Bouveault (4) a exposé les résultats obtenus par la condensation des amides formiques N-disubstituées (diméthylformamide, diéthylformamide, méthylformanilide, pipéridylformiamide) avec des dérivés organomagnésiens contenant au moins quatre atomes de carbone dans leur molécule (chlorure d'isobutyle, chlorure d'isoamyle, chlorure de nonyle, etc.). Il a obtenu en général des aldéhydes; la réaction secondaire (II) a été mise en évidence pour les halogénures inférieurs (chlorures d'isoamyle, chlorure d'amyle tertiaire), et les quantités de bases obtenues ont été très faibles.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action du bromure d'éthylmagnésium, de l'iodure d'éthylmagnésium et du bromure d'isobutylmagnésium sur l'amide formique N-diéthylée afin de voir l'influence du radical organique et de la nature de l'halogène sur le sens de la réaction.

Les résultats obtenus nous ont montré que le bromure d'éthylmagnésium et l'iodure d'éthylmagnésium donnent exclusivement

(1) Bouveault, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 (3), t. 31, p. 1322.
(2) Viguier, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 955.
(3) Houben et Doescher, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 4576.
(4) *Loc. cit.*

une base tertiaire $(C^2H^5)^2.CH.N(C^2H^5)^2$ tandis que le bromure d'isobutylmagnésium donne un mélange d'aldéhyde isovalérique $CH^3.CH(CH^3).CH^2.CHO$ et d'amine tertiaire $[CH^3.CH(CH^3).CH^2]^2.CH.N(C^2H^5)^2$ en proportions à peu près égales.

Il paraît donc que le rendement en produit aldéhydique est important pour les halogénures contenant un nombre plus grand d'atomes de carbone et que — au contraire — le produit basique est important pour les halogénures contenant un nombre plus petit d'atomes de carbone dans leur molécule.

La nature de l'halogène paraît jouer un rôle important puisque l'iodure d'éthylmagnésium nous a donné un meilleur rendement en produit basique que le bromure d'éthylmagnésium.

La nature du solvant et la proportion du dérivé organomagnésien par rapport à l'amide employée ont aussi une influence appréciable sur le rendement en produit basique; le rendement, en effet, est supérieur quand on emploie le benzène comme solvant à la place de l'éther ou quand on emploie un excès de dérivé organomagnésien.

1. *Action du bromure d'éthylmagnésium sur la N-diéthylformamide.*

En ce qui concerne la préparation du dérivé organomagnésien, la condensation de celui-ci avec la N-diéthylformamide et la séparation des produits nous avons employé la méthode suivante :

On prépare à la manière habituelle le réactif de Grignard et on y fait tomber goutte à goutte la N-diéthylformamide diluée dans l'éther anhydre — en ayant soin de refroidir le dérivé organomagnésien dans un bon mélange réfrigérant. Le produit de la réaction, après 12 heures de repos, est refroidi par un bon mélange réfrigérant. On y fait tomber, ensuite, goutte à goutte, par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, une solution aqueuse d'acide sulfurique 20 0/0 jusqu'à acidité franche. La couche éthérée est décantée, lavée au bicarbonate de soude, à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium et distillée. Elle fournit dans le cas des halogénures d'éthylmagnésium une quantité appréciable d'amide non entrée en réaction; dans le cas du bromure d'isobutylmagnésium on obtient d'une part l'aldéhyde isovalérique mélangée au bromure d'isobutyle non entré en réaction et d'autre part l'amide récupérée.

La solution aqueuse alcalinisée par l'ammoniaque est épuisée plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium, l'éther est chassé et le résidu distillé. On obtient ainsi d'une part la base et d'autre part une quantité appréciable d'amide récupérée.

A partir de : 120 gr. bromure d'éthyle, 24 gr. magnésium, 250 gr. éther anhydre et 50 gr. N-diéthylformamide nous avons obtenu exclusivement 20 gr. de base bouillant à 143° et une quantité importante d'amide non entrée en réaction. Le rendement en base, par rapport à l'amide employée est de 28 0/0. Avec un excès de dérivé organomagnésien et en employant le benzène comme

solvant à la place de l'éther on obtient un meilleur rendement; ainsi à partir de 120 gr. bromure d'éthyle, 24 gr. magnésium, 250 gr. éther anhydre, 200 gr. benzène anhydre et 35 gr. N-diéthylformamide on obtient 25 gr. de base (51 0/0).

Pour remplacer l'éther par le benzène on fait d'abord le dérivé organomagnésien comme d'habitude, on y ajoute 150 gr. de benzène anhydre, on chasse l'éther et ensuite on y ajoute goutte à goutte l'amide dissoute dans 50 gr. de benzène anhydre.

L'analyse élémentaire du corps basique (Eb. = 143°) correspond à la formule rationnelle $(C^2H^5)^2.CH.N(C^2H^5)^2$.

La réaction a donc lieu avec le bromure d'éthylmagnésium dans un seul sens :

$$H\text{-}CON(C^2H^5)^2 + C^2H^5MgBr = (C^2H^5)^2.CHN(C^2H^5)^2 + MgO + MgX^2$$

Diéthylamino-3-pentane.

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \\ | \\ N(C^2H^5)^2 \end{array}$$

Le diéthylamino-3-pentane a été obtenu, comme nous l'avons montré plus haut, par action du bromure d'éthylmagnésium sur la N-diéthylformamide. Cette amine tertiaire est un corps liquide bouillant à 143° et possédant une assez forte odeur basique. Elle est insoluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2190$; CO^2, $0^{gr},6042$; H^2O, $0^{gr},2917$. — II. Subst. (Dumas), $0^{gr},1605$; V $(p, t) = 14^{cc},2$; $p = H - f = 737$ mm. $t = 20°$. — Trouvé : C 0/0, 75,24; H 0/0, 14,79; N 0/0, 9,87. — Calculé pour $(C^2H^5)^2.CH.N(C^2H^5)^2$: C 0/0, 75,58; H 0/0, 14,68; N 0/0, 9,78.

Le poids moléculaire déterminé par voie titrimétrique est 142, très voisin du poids moléculaire théorique 143 correspondant à la formule rationnelle indiquée plus haut. Pour le titrage on emploie l'acide chlorhydrique $n/10$ en présence de tournesol comme indicateur et d'alcool absolu comme solvant :

$$P\ (\text{base}) = 0^{gr},1448 \qquad A\ (HCl\ n/10) = 10^{cc},2$$

$$x\ (\text{poids mol.}) = \frac{P \times 10000}{A} = \frac{0,1448 \times 10000}{102} = 142$$

La base donne facilement un picrate très bien cristallisé fondant à 84°; pour l'obtenir on dissout 1 gr. acide picrique dans une petite quantité d'alcool (à chaud) et on y ajoute la quantité équivalente de base. Par refroidissement la solution alcoolique laisse déposer de petits cristaux jaunes. Par recristallisation dans l'alcool on obtient de beaux cristaux fondant à 84°.

L'analyse élémentaire correspond à la formule théorique $C^9H^{21}N.C^6H^2(OH)(NO^2)^3$.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},1569$; CO^2, $0^{gr},2956$; H^2O, $0^{gr},1018$. — II. Subst. (Dumas), $0^{gr},1857$; V $(p, t) = 25$ cc.; $p = H - f = 739^{mm},5$, $t = 22°$. — Trouvé : C 0/0, 48,30; H 0/0, 6,77; N 0/0, 15,16. — Calculé pour $C^{15}H^{24}O^7N^4$: C 0/0, 48,39; H 0/0, 6,46; N 0/0, 15,06.

2. *Action de l'iodure d'éthylmagnésium sur la N-diéthylformamide.*

L'iodure d'éthylmagnésium réagit de la même façon que le bromure d'éthylmagnésium. A partir de 146 gr. iodure d'éthyle, 24 gr. magnésium, 250 gr. éther anhydre et 30 gr. N-diéthylformamide nous avons obtenu 17 gr. amine tertiaire (41 0/0). Le rendement est plus grand que celui obtenu dans les mêmes conditions avec le bromure d'éthylmagnésium (28 0/0).

3. *Action du bromure d'isobutylmagnésium sur la N-diéthylformamide.*

Matières employées : 69 gr. bromure d'isobutyle, 12 gr. magnésium, 150 gr. éther anhydre et 40 gr. N-diéthylformamide.

La solution éthérée nous a fourni : une fraction bouillant de 87 à 100° et une autre fraction bouillant de 160° à 180°. La première fraction nous a donné par distillation 10 gr. d'aldéhyde isovalérique mélangée avec une petite quantité de bromure d'isobutyle non entré en réaction. On obtient l'aldéhyde tout à fait pure en la combinant au bisulfite de sodium, agitant à l'éther la solution aqueuse du dérivé bisulfitique et décomposant ce dernier par un carbonate alcalin. On isole ainsi 8 gr. d'aldéhyde isovalérique (R[t] 23 0/0). La deuxième fraction nous a fourni exclusivement de l'amide récupérée.

La solution aqueuse alcalinisée et épuisée à l'éther nous a fourni un produit brut, qui, à la distillation, donne deux fractions : une bouillant de 60° à 90°/20 mm. et l'autre de 90° à 100°/20 mm.

La deuxième fraction possède une odeur basique. L'amine tertiaire contenue dans cette fraction est purifiée de la façon suivante :

On dissout toute la fraction dans l'alcool et on la neutralise par l'acide chlorhydrique 5 0/0 en présence de tournesol comme indicateur. On chasse l'alcool dans le vide, on lave le résidu à l'éther, on le dissout ensuite dans une petite quantité d'eau et on le décompose par la potasse caustique solide. On ajoute ensuite une quantité suffisante d'éther pour dissoudre la base mise en liberté, on décante la solution éthérée, on la sèche sur du carbonate de potassium, on chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide On obtient ainsi 14 gr. de base (amine tertiaire) bouillant à 95°/19 mm. et à 206°/760 mm. ; le rendement est donc de 17 0/0.

La première fraction bouillant de 60° à 90° purifiée de la même façon nous a fourni une quantité importante de N-diéthylformamide et une très faible quantité de base bouillant au même point (95°/19 mm.).

Avec un excès de dérivé organomagnésien on obtient des meilleurs rendements. Ainsi à partir de 140 gr. bromure d'isobutyle, 24 gr. magnésium, 400 gr. éther anhydre et 40 gr. N-diéthylformamide on obtient 17 gr. d'amine tertiaire (22 0/0) et 10 gr. aldéhyde isovalérique (29 0/0).

L'analyse élémentaire du produit basique correspond à la formule : $[CH^3.CH(CH^3)CH^2]^2CHN(C^2H^5)^2$.

La réaction avec le bromure d'isobutylmagnésium a donc lieu dans deux sens :

I) $$H\text{-}CON(C^2H^5)^2 + CH^3CH(CH^3)CH^2Br \longrightarrow CH^3CH(CH^3)CH^2CHO + HN(C^2H^5)^2$$

II) $$H\text{-}CON(C^2H^5)^2 + 2CH^3CH(CH^3)CH^2Br = MgO + MgBr^2 + [CH^3CH(CH^3)CH^2]^2CHN(C^2H^5)^2$$

Diméthyl-2.6-diéthylamino-4-heptane.

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle N(C^2H^5)^2}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^3 \end{array}$$

Le diméthyl-2.6-diéthylamino-4-heptane a été obtenu, comme nous l'avons montré plus haut par action du bromure d'isobutylmagnésium sur la N-diéthylformamide. Cette amine tertiaire est un corps liquide bouillant à 95°/19 mm. et à 206°/760 mm. et possédant une odeur basique. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans les solvants organiques.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2779$; CO^2, $0^{gr},8019$; H^2O, $0^{gr},3674$. — II. Subst., $0^{gr},2106$; CO^2, $0^{gr},6066$, H^2O, $0^{gr},2749$. — III. Subst. (Dumas), 0^{gr}, 1824, $t = 20°$ V (p, t) $= 11^{cc},7$, p (H — f) $= 739^{mm},1$. — Trouvé : C 0/0, 78,70 et 78,55 ; H 0/0, 14,66 et 14,57 ; N 0/0, 7,23. — Calculé pour $[CH^3.CH(CH^3).CH^2]^2.CH.N(C^2H^5)^2$: C 0/0, 78,39 ; H 0/0, 14,57 ; N 0/0, 7,03.

Le poids moléculaire déterminé par voie titrimétrique est 198,6, très voisin du poids moléculaire théorique (199) calculé d'après la formule rationnelle indiquée plus haut :

$$P\ (\text{base}) = 0^{gr},1311 \qquad A\ (HCl\ n/10) = 6^{cc},6$$

$$x\ (\text{poids mol.}) = \frac{P \times 10000}{A} = \frac{0,1311 \times 10000}{6,6} = 198,6$$

La base donne facilement un picrate qui cristallise dans l'alcool à froid en beaux cristaux jaunes fondant à 89-90°.

L'analyse élémentaire du picrate correspond à la formule théorique : $C^{13}H^{29}N.C^6H^2(OH)(NO^2)^3$.

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},2291$; CO^2, $0^{gr},4462$; H^2O, $0^{gr},1594$. — II. Subst. (Dumas), $0^{gr},0999$; V (p, t) $= 11^{cc},7$; $p =$ (H — f) $= 727^{mm},7$, $t = 22°$. — Trouvé : C 0/0, 53,12 ; H 0/0, 7,73 ; N 0/0, 12,98. — Calculé pour $C^{19}H^{32}O^7N^4$: C 0/0, 53,27 ; H 0/0, 7,47 ; N 0/0, 13,08.

Au cours du présent travail nous avons préparé les composés nouveaux suivants :

1. Diéthylamino-3-pentane.
2. Picrate correspondant à l'amine précédente.
3. Diméthyl-2.6-diéthylamino-4-heptane.
4. Picrate correspondant à l'amine précédente.

(Laboratoire de Chimie organique, Sorbonne.)

N° 75. — Réaction de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium par l'intermédiaire du chlorure chromique; par André JOB et Antoine CASSAL.

(30.4.1927.)

Le présent travail fait partie d'un ensemble de recherches que l'un de nous a entreprises, il y a quelques années, dans le dessein d'étendre à des éléments nouveaux le domaine des organo-métalliques. Cette extension a conduit d'abord à la préparation de l'iodure de fer-éthyle (Job et Reich, *C. R.*, t. **174**, p. 1358 (1); on décrira dans une note séparée les réactions des organo-métalliques du fer.

L'étude des éléments voisins du fer a démontré qu'ils peuvent aussi donner naissance à des organo-métalliques, et que ces composés, comme ceux du fer, en vertu de leur instabilité même, présentent une activité toute nouvelle. C'est ainsi que le système formé à basse température en mélangeant du bromure de phénylmagnésium et du chlorure de nickel (ou du chlorure de cobalt) fixe avidement des molécules incomplètes telles que CO, NO, C^2H^4, C^2H^2 et aussi l'hydrogène. Comme ces molécules n'agissent pas (ou n'agissent que très lentement) sur les magnésiens, il y a donc une véritable activation par le composé nouveau et l'on pourra dès lors faire réagir ces molécules activées sur le magnésien lui-même. En effet, la fixation catalytique de l'éthylène sur le bromure de phényl-magnésium a pu être étudiée par Job et Reich (2) et dans le présent mémoire nous allons décrire une réaction du même genre pour l'oxyde de carbone activé par un organo-métallique du chrome.

D'après les recherches antérieures la réaction de l'oxyde de carbone sur les magnésiens se limitait à quelques rares exemples. Elle a été observée dans quelques cas, par M. Grignard (3), par Mlle Egorov sur le bromure d'isopropyle-magnésium (4), et par Vinay (5).

Quant à nous, nous avons constaté que *ni le bromure d'éthyl-magnésium, ni le bromure de phényl-magnésium, préparés à partir d'un magnésium pur ne fixent l'oxyde de carbone*, mais dès qu'on y ajoute du chlorure chromique, la fixation se fait avec une extrême rapidité. — Avant de parler des résultats obtenus, il convient que nous disions quelques mots de notre technique et des précautions qui sont nécessaires au cours d'une étude de ce genre.

Technique des expériences.

Tout d'abord on prépare avec soin des solutions magnésiennes dont on détermine le titre aussi exactement que possible. Pour ce

(1) René Reich a été prématurément enlevé à ces travaux le 31 mai 192.
(2) A. Job et R. Reich, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 530.
(3) Conférence à la Soc. Chim. de France, 1913.
(4) *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1914, t. 46, p. 620 et 1319.
(5) Thèse Université, Genève.

dosage on se reportera à la méthode de dosage de Job et Reich (6), décrite ici même. Le chlorure chromique doit être aussi pur que possible. Nous avons fait usage d'un chlorure chromique « pur, sublimé » de la Maison De Haën. L'oxyde de carbone est préparé par l'action de l'acide sulfurique pur, concentré, sur le formiate de soude pur. Le gaz dégagé est lavé à la potasse et titre alors de 99 à 99,5 0/0 de CO au chlorure cuivreux ammoniacal.

Le dispositif expérimental comprend un gazomètre gradué qui fournit l'oxyde de carbone, et un appareil à absorption. Entre les deux on intercale un compte-bulles à acide sulfurique et une série de tubes en U garnis de ponce sulfurique et de ponce phosphorique. Quant à l'appareil d'absorption, sa forme diffère selon qu'on travaille à des températures que nous appellerons moyennes, comprises entre 5° et 15°, ou qu'on veut opérer soit à basse température (—15° à 0°), soit à l'ébullition. Pour les températures moyennes il est commode de se servir d'un ballon à double paroi, dans le manteau duquel on fait passer de l'eau plus ou moins refroidie. Ce ballon est placé sur un agitateur de Grignard. Il est fermé par un bouchon que traversent 2 tubes, l'un destiné à l'alimentation en CO, l'autre portant le dispositif d'introduction du chlorure chromique. Ce dernier consiste en une petite ampoule, reliée par un morceau de caoutchouc à vide au tube vertical d'introduction; en redressant l'ampoule on fait tomber le chlorure chromique dans le ballon. Pour les températures extrêmes on emploie un ballon à 3 tubulures qui peut être plongé dans un bain-marie ou dans un mélange réfrigérant. Sur la tubulure centrale est ajusté un dispositif d'agitation avec joint de mercure, et un tube d'arrivée pour l'oxyde de carbone. L'une des tubulures latérales, porte un thermomètre et, sur l'autre, on peut placer à volonté soit un réfrigérant soit une ampoule à brome, soit encore le dispositif destiné à l'introduction du chlorure chromique.

On commence par introduire dans le ballon un volume connu d'une solution titrée de magnésien dans l'éther et on ajoute un peu de benzine anhydre pour dissoudre les éthérates qui se formeront au cours des opérations. On purge complètement l'appareil par un courant d'oxyde de carbone, on le ferme, on met en marche l'agitateur et lorsque l'équilibre de température est atteint, on introduit le $CrCl^3$ et on mesure sur le gazomètre les volumes absorbés en fonction du temps.

Avant tout nous avons vérifié que l'oxyde de carbone n'est pas fixé par le bromure de phényl-magnésium seul, et cela quelle que soit la température comprise entre — 15° et l'ébullition du magnésien. L'absorption correspond seulement à la solubilité de CO dans le milieu; l'ordre de grandeur est de 50 cc. pour 200 cc. de solution de magnésien. Dès qu'on introduit le chlorure chromique une absorption rapide commence.

Soit 200 cc. d'une solution éthérée contenant 1,3 de molécule de C^6H^5MgBr. On y a ajouté 50 cc. de benzine anhydre et on refroidit par une circulation d'eau à + 5°. L'appareil étant purgé par

(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1414.

l'oxyde de carbone on introduit 5 gr. $CrCl^3$ (M=158,4). Aussitôt la solution, de jaune qu'elle était, devient brune et finalement d'un rouge brun. En même temps, on assiste à une absorption très rapide d'oxyde de carbone. On en fixe 5 litres dans la première heure, puis la vitesse diminue et, après 4 heures, l'absorption cesse. A ce moment le gazomètre a fourni 7.500 cc. de CO (ramené à 0°,760) c'est-à-dire sensiblement 1/3 de molécule pour 1/3 de molécule de magnésien. Nous avons répété l'expérience à des températures variées et avec des doses variées de magnésien et de chlorure chromique, et nous avons constaté que la quantité de CO fixé est toujours sensiblement proportionnelle à la quantité de magnésien dans le rapport de molécule à molécule. Quant au chlorure chromique, il suffit d'un treizième de moléculegramme pour provoquer la fixation d'une molécule d'oxyde de carbone.

Cette fixation de CO se fait à toutes les températures où nous avons observé, c'est-à-dire entre — 15° et l'ébullition de l'éther. Comme on peut s'y attendre la vitesse de la réaction s'élève avec la température, mais quand on dépasse 25°, les vapeurs d'éther commencent à diluer l'atmosphère de CO et, pratiquement, l'absorption cesse lors de l'ébullition du mélange. Nous avons travaillé le plus souvent à des températures comprises entre 5 et 15°. Notons d'ailleurs que la température de — 15° où la fixation de CO commence, est aussi celle où commence la réaction du chlorure chromique sur le bromure de phényl-magnésium. C'est ce que nous avons vérifié dans une expérience particulière en refroidissant à — 70°, dans un vase de Dewar, un mélange de chlorure chromique et de bromure de phényl-magnésium maintenu à l'abri de l'air. Si on laisse la température s'élever progressivement, c'est à — 15° environ que l'on voit la liqueur brunir, et en même temps un réchauffement plus rapide annonce qu'il se fait une réaction exothermique.

Etude des produits formés.

On hydrolyse les produits de la réaction en les versant sur de la glace en présence d'acide sulfurique étendu. Il surnage une solution éthéro-benzénique jaune qu'on neutralise par du bicarbonate de soude; on la décante et on la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. Cette solution éthérée abandonne après quelques heures, un précipité jaune amorphe, insoluble dans l'ether et l'alcool, soluble dans le chloroforme. Cette poudre présente tous les caractères des composés organo-chromiques décrits par Hein (7) qui leur attribue la formule brute $(C^6H^5)^5CrBr$.

On n'en recueille d'ailleurs qu'une quantité intime correspondant à moins de 5 0/0 du chrome introduit.

La solution éthéro-benzénique peut alors être soumise soit à la distillation fractionnée soit à la cristallisation fractionnée.

Distillation fractionnée. — Dès que l'éther a distillé on voit se

(7) *D. ch. G.*, 1916, t. **48**, p. 195.

former dans le réfrigérant quelques petits cristaux blancs, c'est un corps nouveau dont nous ferons l'objet d'une note particulière : le chrome-carbonyle.

Après élimination de l'éther et d'une partie de la benzine il nous reste dans le ballon une bouillie jaune épaisse renfermant des produits organiques. Nous l'avons soumise à la distillation sous pression réduite et nous avons séparé ainsi quatre fractions :

1° Une première fraction (E = 120° s/18 mm.) se présente sous forme d'un liquide jaune trouble, dans lequel nous avons décelé de petites quantités de phénol par la réaction de Liebermann;

2° La deuxième fraction (E = 130-160° s/18 mm.) se prend en masse cristalline. Ces cristaux essorés et recristallisés dans l'alcool, ont été identifiés avec le diphényle ;

3° La troisième fraction (E = 160°-185°-190° s/18 mm.) est une huile jaune dont se séparent des cristaux blancs. Ces cristaux recristallisés dans l'alcool, fondent à 48°. Avec la phényl-hydrazine ils donnent un composé cristallisé jaune qui fond à 134°. Nous sommes donc en présence de la benzophénone C^6H^5-CO-C^6H^5. De l'huile jaune restante il se sépare ensuite, peu à peu une autre espèce de cristaux blancs qui fondent à 62°. Recristallisés dans la ligroïne ils fondent à 68°. Nous les avons identifiés avec le benzhydrol C^6H^5-CHOH-C^6H^5. Nous avons remarqué que cette troisième fraction avait une odeur très nette de benzaldéhyde; et en effet, par une réfrigération spéciale, nous avons pu condenser quelques gouttelettes de benzaldéhyde qui donnaient bien la phénylhydrazone caractéristique (F. = 156°). Le benzaldéhyde est inattendu ici ; son point d'ébullition sous la pression atmosphérique étant de 179°, sous 18 mm. il aurait déjà dû passer aux environs de 80°. Son apparition tardive démontre qu'il est issu de la décomposition d'un produit plus complexe ;

4° La quatrième fraction 195°-220° s/18 mm.) a encore l'odeur du benzaldéhyde. C'est une huile jaune renfermant des cristaux qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 135°. Dans la même huile il se dépose encore peu à peu une deuxième espèce de cristaux qui, après recristallisation dans l'alcool fondent à 162°.

La première espèce (F. 135°) présente les caractères de l'alcool triphényl-vinylique :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C = \overset{OH}{\overset{|}{C}}-C^6H^5$$

Elle donne bien, comme l'alcool triphényl-vinylique, un acétate qui fond à 105-106°. La deuxième expèce (F. 162°) est constituée par du triphényl-carbinol.

En résumé, la distillation fractionnée nous a permis d'isoler les espèces suivantes :

Chrome-carbonyle.... (traces)
Phénol .... (traces)

Diphényle............	(10 0/0 des groupes phényles mis en œuvre)
Benzophénone........	(15 — — — —)
Benzydrol............	(15 — — — —)
Triphényl-vinyl-alcool.	(10 — — — —)
Triphényl-carbinol....	(2 — — — —)
Benzaldéhyde	(traces)

Cristallisation fractionnée. — Au cours de la distillation fractionnée l'apparition tardive de benzaldéhyde, nous avertit que des transformations se sont produites dans le système initial du fait de l'élévation de température. Il faut donc recourir à des fractionnements à basse température, c'est-à-dire autant que possible à la cristallisation.

Après le départ de l'éther, il reste une solution benzénique concentrée, qui, à froid, se prend en masse. On redissont à chaud 200 cc. de benzine pour avoir une solution plus diluée qu'on laisse ensuite refroidir lentement. Par évaporation nous avons ainsi recueilli 4 fractions successives de cristaux. La liqueur mère qui reste à la fin est une masse visqueuse incristallisable. Nous l'avons soumise à la distillation fractionnée et nous avons retrouvé les mêmes produits que dans la distillation décrite plus haut, avec cette différence pourtant, que la fraction benzophénone et benzhydrol était presque complètement absente.

Purificatiou des cristaux. Les quatre fractions qu'on a recueillies fondent respectivement à 217°, 214°, 208° au bloc Maquenne. Elles sont toutes les quatre souillées par un peu de diphényle décelé par son odeur. Étant donné leur faible solubilité dans l'alcool, nous les avons lavées par ce solvant pour en éliminer le diphényle, puis nous les avons fait cristalliser dans l'acide acétique glacial. Après 3 cristallisations, tous les cristaux présentaient le même point de fusion F. 220-222° au bloc Maquenne. Les quatre fractions étaient donc bien constituées par une même espèce chimique, plus ou moins pure.

Étude du produit. — Des mesures cryoscopiques dans la benzine ont donné comme poids moléculaire M = 335, 360, 340, 355. — L'analyse élémentaire :

					Moyenne
C 0/0.......	85,12	84,7	84,75	85,73	85,05
H 0/0.......	6,2	6,25	6,13	5,84	6,10
O 0/0.......	8,68	9,05	9,12	8,43	8,8

Recherche des fonctions. — Pas de réaction avec la phénylhydrazine ni avec le chlorhydrate de semicarbazine, donc pas de fonction cétone ni aldéhyde. L'action de l'iodure de zinc-éthyle donne lieu à un dégagement gazeux et à une destruction complète, qui signale la présence d'oxhydryles. La mesure de l'éthane dégagé révèle une quantité de OH égale à 9.7 0/0, soit en oxygène 9,2 0/0 (à rapprocher des 8,8 0/0 trouvés par l'analyse élémentaire). Tout l'oxygène est donc vraisemblablement à l'état d'oxhydryle.

Toutes ces données réunies font penser à la benzopinacone :

$$\begin{matrix} & OH & OH & \\ C^6H^5 \searrow & | & | & \swarrow C^6H^5 \\ & C & — C & \\ C^6H^5 \nearrow & & & \nwarrow C^6H^5 \end{matrix}$$

(M = 360 C 0/0 = 85,2 H 0/0 = 6,008 O 0/0 8,792)

Nous avons fait d'autres essais encore :

Les pinacones en présences d'acides minéraux (HCl) perdent une molécule d'eau et se transposent en pinacolines. Nous avons fait cette réaction sur notre benzopinacone d'après la méthode de Sagumenny (8), et nous avons en effet trouvé la β-benzopinacoline F. 180°.

D'autre part, en essayant de distiller notre produit dans le vide, on recueille, à 180-190°, un mélange de benzophénone et de benzhydrol. Or, on sait (9) que la benzopinacone donne, lors de la distillation, un mélange de benzhydrol et de benzophénone.

Si nous avons ainsi multiplié nos preuves, c'est qu'il régnait une incertitude sur le point de fusion de la benzopinacone. On trouve dans la littérature des nombres qui vont de 168° (10) à 191° (11). Aucun des auteurs ne spécifie son mode opératoire. Cependant Valeur (12), donne un point de fusion pris au bloc Maquenne de 211-212°. En procédant au bloc Maquenne avec une benzopinacone qui nous a été obligeamment cédée par MM. Moureu et Dufraisse, nous trouvions de même qu'avec notre produit F. 220-222°. Nous sommes revenus alors au bain de H^2SO^4 et nous avons constaté, sur le produit de M. Moureu comme sur le nôtre, des points de fusion variant de 170° à 190° selon la vitesse d'échauffement. De plus, après refroidissement, le produit ne cristallise plus. Il a subi manifestement un commencement de décomposition. Ainsi dans le cas de la benzopinacone la méthode au bloc Maquenne est seule correcte, et le point de fusion est bien 220-222°.

La benzopinacone recueillie correspond à 33 0/0 des groupes C^6H^5 mis en œuvre. C'est donc un produit important de la réaction. Elle explique d'ailleurs la benzophénone et le benzhydrol recueillis dans nos premiers essais de distillation fractionnée. — Nous devons dès à présent nous demander comment la benzopinacone a pris naissance. Sa formule fait immédiatement penser au benzile C^6H^5-CO-CO-C^6H^5 et l'on se rappelle aussitot que l'action du bromure de phényl-magnésium sur le benzile peut conduire à la benzopinacone.

Il était important pour nous de retrouver ce générateur. Nous l'avons retrouvé, en effet, en ayant soin d'opérer à basse température et d'éviter à tout moment un excès de magnésien. Anticipons ici sur la note que nous publierons au sujet du chrome-carbonyle : en cherchant à augmenter le rendement dans la préparation de ce

(8) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. 34, p. 329.
(9) Thorner et Zincke, *D. ch. G.*, t. 10, p. 1474.
(10) Sagumenny, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 12, p. 426.
(11) Gomberg et Bachmann, *J. of. Am. Chem. Soc.*, janvier 1927, p. 242.
(12) Valeur, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 29, p. 685.

produit, nous avons été amenés à opérer au-dessous de 0° et en faisant tomber lentement le magnésien dans une suspension éthéro-benzénique de chlorure chromique agitée en présence d'oxyde de carbone. Les produits de la réaction ont été étudiés par cristallisation fractionnée comme précédemment, avec cette différence que, dès le début, nous reprenions la masse cristalline totale par l'alcool au lieu de la reprendre par la benzine. On facilite ainsi le fractionnement. Les trois premières fractions sont de la benzopinacone environ 25 0/0 des phényles mis en œuvre. La quatrième fraction est une espèce nouvelle qui fond à 133°. Nous l'avions identifiée avec la benzoïne C^6H^5-CO-CHOH-C^6H^5.

Après ces cristallisations il reste une masse brune visqueuse qu'on distille sous 15 mm. On en sépare les fractions suivantes :

a) 100-125° *b*) 130-160° *c*) 160-190° *d*) 190-220°

Les fractions *a*, *b*, *c* renferment des traces de phénol, du diphényle, de la benzophénone et du benzhydrol. Mais la fraction *d* présente des corps nouveaux. C'est une huile rouge ; il s'en sépare d'abord des cristaux qui, purifiés par recristallisation dans l'alcool, fondent à 92°. Nous les avons identifiés avec le triphénylméthane par leur transformation en fuchsine. Les cristaux qui se déposent plus tard sont un mélange de triphénylméthane et d'une espèce différente. Si l'on fait recristalliser dans l'alcool et qu'on laisse refroidir avec précaution, on distingue des cristaux blancs et des cristaux jaunes. En les recueillant séparément on constate que les cristaux blancs sont encore du triphénylméthane et que les cristaux jaunes fondent à 95°. C'est le point de fusion du benzile. Un mélange intime de notre produit jaune avec du benzile authentique fond bien à 95°. Chauffés en solution alcoolique avec de la potasse, ces cristaux donnent la coloration violette caractéristique du benzile et cette coloration s'observe déjà à froid si on ajoute une trace de benzoïne. Ainsi nous avons bien retrouvé le benzile.

Voici, rapporté aux phényles, le bilan d'une réaction :

Produits retrouvés :

	gr		gr	
Benzopinacone..........	8,13	correspondant à	6,84	C^6H^5
Benzoïne................	3,77	—	2,74	
Diphényle..............	0,5	—	0,5	
Benzophénone..........	1	—	0,85	
Benzhydrol.............	1	—	0,85	
Triphénylméthane.......	1	—	0,94	
Benzile..................	0,5	—	0,34	
			13,06	
Mis en œuvre C^6H^5MgBr.	60	—	26,0	

On constate un déficit de 50 0/0 : il est en partie explicable par les produits résineux qui nous restaient toujours après les distillations et les recristallisations. Il faut y ajouter aussi la petite quantité de phényles qui est passée dans le produit jaune amorphe conte-

nant du chrome et que nous avons appelé composé de Hein. Essayons à présent d'expliquer la filiation des produits organiques obtenus.

Filiation des produits.

Supposons qu'il s'est d'abord formé du benzile C^6H^5-CO-CO-C^6H^5, et sur ce benzile faisons d'abord réagir 2 molécules de C^6H^5MgBr. Nous aurons le schéma suivant :

$$2C^6H^5MgBr + C^6H^5\text{-CO-CO-}C^6H^5 = \begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}\!\!>\!\overset{OMgBr}{\overset{|}{C}}\text{———}\overset{OMgBr}{\overset{|}{C}}\!<\!\!\begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}$$

qui, repris par l'eau, donne la benzopinacone $\begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{—}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\!<\!\!\begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}$

Cette réaction a été réalisée par Valeur (13).

Si au lieu de faire réagir 2 molécules de C^6H^5MgBr sur le benzile, on en fait réagir une seule, on obtient la phénylbenzoïne :

$$C^6H^5\text{-CO-CO-}C^6H^5 + C^6H^5MgBr = \begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}\!\!>\!\overset{OMgBr}{\overset{|}{C}}\text{-CO-}C^6H^5$$

Cette réaction a été observée par Acree (14). Nous n'avons pas retrouvé le produit, mais cette phényl-benzoïne est facilement hydrogénable (15). Or, nous verrons plus loin qu'à la reprise par l'eau il se fait certainement des réactions hydrogénantes. Elles transforment la phényl-benzoïne en triphényl-éthylène-glycol :

$$\begin{array}{c}C^6H^5 \\ C^6H^5\end{array}\!\!>\!\overset{\boxed{OH\quad H}}{\overset{|}{C}}\text{———}\overset{OH}{\overset{\diagdown\,\diagup}{C}}\text{-}C^6H^5$$

ce glycol lors de la distillation ou même déjà lors de l'hydrolyse peut se déshydrater pour donner finalement le triphényl-vinyl-alcool (ou sa forme cétonique). Les mêmes actions réductrices transforment d'ailleurs le benzile en benzoïne C^6H^5-CO-CHOHC^6H^5 (16), produit que nous avons en effet isolé.

Et maintenant, à partir de la benzopinacone, on peut expliquer encore d'autres produits. D'abord à la distillation elle donne la benzophénone C^6H^5-CO-C^6H^5 et le benzhydrol C^6H^5-CHOH-C^6H^5. D'autre part, la benzopinacone lors de l'hydrolyse a pu se transformer partiellement en β-benzopinacoline $(C^6H^5)^3\equiv$C-CO-C^6H^5.

(13) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **29**, p. 685.
(14) *D. ch. G.*, t. **37**, p. 753-764.
(15) Gardeur, *Centralblatt*, 1897, p. 662.
(16) Thiele, *Annalen der Chimie*, t. **306**, p. 142-145.

Nous avons en effet eu l'occasion de constater sa présence en quantités notables dans des cas où, lors de l'hydrolyse, on avait, par mégarde, laissé s'élever la température. Or, la β-benzopinacoline peut donner du triphénylméthane (17).

Remarquons enfin que lors de la réaction de CO sur le magnésien en présence de $CrCl^3$ on peut supposer la formation primaire, non seulement du benzile mais aussi de la benzophénone C^6H^5-CO-C^6H^5. Celle-ci, en réagissant avec une molécule de C^6H^5MgBr donne après hydrolyse, le triphényl-carbinol $(C^6H^5)^3 \equiv$ C-OH. Or, nous l'avons trouvé, en effet, à l'état de traces. A l'état de traces nous avons trouvé aussi du phénol qui s'explique par l'hydrolyse d'une petite quantité de magnésien oxydé. Reste le diphényle : il se forme nécessairement dans les réactions du $CrCl^3$ sur le magnésien et son apparition est constante dans toutes les transformations de ce genre. — Ainsi s'explique la présence de tous les produits que nous avons isolés.

Mécanisme de l'activation.

Comment peut-on expliquer l'activation de l'oxyde de carbone par le chlorure chromique ?

Il peut sembler au premier abord que l'agent d'activation de l'oxyde de carbone soit le chrome-carbonyle. Mais celui que nous avons isolé ne réagit pas sur le magnésien. C'est donc à un autre composé intermédiaire du chrome qu'il nous faut recourir. Invoquerons-nous les composés de Hein ? Nous avons essayé, sans succès, de les faire réagir. D'ailleurs ce sont des produits de formation seconde qui sont stables même en présence de l'eau (18). Il nous faut songer plutôt à des chrome-phényles instables tels que $(C^6H^5)^3Cr$ ou $(C^6H^5)^2Cr$.

Quand on fait réagir $CrCl^3$ sur C^6H^5MgBr on obtient finalement du chrome et du diphényle, mais il y a certainement des intermédiaires. En effet, en faisant réagir dans l'azote $CrCl^3$ sur C^6H^5MgBr à raison d'une molécule $CrCl^3$ sur 3 molécules C^6H^5MgBr nous formons un système actif vis à vis de CO, mais dont l'activité diminue quand on laisse croître la durée d'attente entre sa formation dans l'azote et l'arrivée de l'oxyde de carbone. Il y a donc évolution du système initial et disparition plus ou moins lente du composé actif (19). Admettons que ce composé transitoire soit un phényl-chrome $(C^6H^5)^3Cr$ ou $(C^6H^5)^2CrBr$. Si l'on introduit en sa présence une dose nouvelle de C^6H^5MgBr et de l'oxyde de carbone ils vont entrer en réaction. C'est dire qu'autour du phényl-chrome il se fait probablement un complexe, et un complexe renouvelable

(17) Voir en particulier DELACRE, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **5**, p. 1156.

(18) On lira avec grand intérêt les communications de Hein et de ses collaborateurs sur les organo-métalliques stables du chrome. *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 690; 1924, t. **57**, p. 8; 1926, t. **59**, p. 362, etc.

(19) La vitesse d'évolution dépend très nettement de la température. A 35° elle se termine en quelques minutes tandis qu'à — 15° l'activité n'a pas sensiblement diminué après 3 heures.

en phényles et en carbonyles, puisque par un afflux de CO et de C^6H^5MgBr nous pouvons transformer jusqu'à 13 molécules de C^6H^5MgBr par molécule de $CrCl^3$.

Essayons de nous figurer ce complexe hypothétique. Au cours de la réaction il s'en détache du benzile et peut être de la benzophénone. C'est très probablement aussi à ses dépens que se forme le chrome-carbonyle quand on reprend par l'eau. Nous y trouvons donc du chrome, des phényles, et au moins 6 CO. D'autre part nous ne pouvons guère admettre que l'indice de coordination du chrome puisse dépasser 6. Toutes ces conditions réunies nous suggèrent la notion d'un complexe géminé. Le plus simple serait le suivant :

	C^6H^5		C^6H^5	
CO		CO		CO
	Cr		Cr	
CO		CO		CO
	C^6H^5		C^6H^5	

Mais on peut aussi, en associant le triphényl-chrome au diphényl-chrome, concevoir celui-ci :

C^6H^5	CO		CO	C^6H^5
CO	Cr	CO	Cr	C^6H^5
C^6H^5	CO		CO	C^6H^5

Ces complexes donneraient l'explication du chrome carbonyle, du benzile, de la benzophénone, du diphényle et par voie de conséquences de tous les produits organiques trouvés.

A la reprise par l'eau nous avons dit qu'il se fait des réactions hydrogénantes. Elles sont dues très probablement à 2 causes : 1° Au chrome réduit. En effet nous avons vérifié que la réaction de 3 molécules C^6H^5MgBr sur une molécule $CrCl^3$ peut aller jusqu'au chrome et que ce dernier décompose l'eau en donnant de l'hydrate chromeux et de l'hydrogène; 2° Au magnésien réduit. Au cours de la réaction il y a un excès de MgBr libérés qui doivent se transformer en Mg + $MgBr^2$ (20).

Que pouvons-nous retenir de cette étude? Du point de vue de la chimie minérale il est assez curieux de constater que les réactions des magnésiens ont pu nous donner le chrome-carbonyle qu'on avait vainement cherché à préparer jusqu'ici. Nous y reviendrons dans une prochaine note. — Du point de vue de la chimie organique, elle ne nous apporte aucun produit nouveau. Mais elle nous montre, ainsi que Job et Reich l'avaient déjà constaté dans leur étude sur l'éthylène (21), qu'à partir des magnésiens on peut donner naissance à des produits organo-métalliques plus mobiles et qui peuvent servir de catalyseurs entre le magnésien et des molécules

(20) Gomberg et Bachman, *J. of Am. Chem. Soc.*, janvier 1927.

(21) Voir *C. R.*, 1924, t. 179, p. 330 (activation de l'éthylène par le nickel organométallique) et aussi 2° Conseil de Chimie Solvay, Structure et activité, p. 440.

passives. Ces produits intermédiaires ne nous sont jusqu'à présent révélés que par le mécanisme même des réactions. Nous pensons néanmoins qu'il est utile de se les représenter et c'est pourquoi nous avons cru devoir livrer à la discussion les hypothèses qui précèdent.

(Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.)

N° 76. — Alcoylation par les éthers paratoluène-sulfoniques CH^3-C^6H^4-SO^2-OR; par L. BLANCHARD.

(9.4.1927.)

Dans une note précédente (1), j'ai donné une méthode de préparation des éthers de la forme XCH^2-CH(OR)-CH^2X' et XCH^2-CH-(OR)CH^2OR'. Je me servais des éthers halogénés

$$\begin{array}{l}XCH^2\text{-}CH\text{-}CH^2X' \\ \quad\;\; | \\ \quad O\text{-}CH^2Cl\end{array}$$

et d'un composé magnésien RMgX : il se formait l'éther

$$\begin{array}{l}XCH^2\text{-}CH\text{-}CH^2X' \\ \quad\;\; | \\ \quad O\text{-}CH^2R\end{array}$$

Voulant éviter l'emploi du magnésien et surtout avoir en main les éthers méthyliques que ne peuvent former les composés magnésiens, et qui, ayant l'avantage d'avoir un point d'ébullition moins élevé, se séparent plus facilement de leur alcool, j'ai pensé à appliquer le procédé de Krafft aux dérivés dihalogénés de l'alcool isopropylique XCH^2-CHOH-CH^2X' et à ceux du glycol propylique $ROCH^2$-CHOH-CH^2X.

Krafft et Roos (2), chauffent un sulfochlorure benzénique avec un alcool comme C^2H^5OH, ou un mélange de deux alcools. Il se forme un éther sulfonique, qui réagit sur une deuxième molécule d'alcool pour donner l'éther-oxyde.

$$C^6H^5SO^2Cl + C^2H^5OH = HCl + C^6H^5SO^2\text{-}OC^2H^5 \quad .$$

$$C^6H^5SO^2\text{-}OC^2H^5 + C^2H^5OH = C^6H^5SO^2\text{-}OH + C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5$$

Dix ans plus tard, Ulmann et Wenner (3) emploient le même procédé d'alcoylation, mais en préparant l'éther toluène-sulfonique qu'ils font réagir sur un alcool.

Ces éthers sulfoniques étaient obtenus par la méthode de Baumann (4) : action du chlorure de benzoyle sur une solution d'alcool dans de l'eau chargée de soude. On le remplace par le sulfochlorure de benzène ou de *p*-toluène. C'est de cette manière que Zoltan Földi (5) a préparé un certain nombre d'éthers benzène-sulfoniques.

Avant de décrire l'alcoylation des dérivés propyliques par le

(1) L. BLANCHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 39, p. 1119.
(2) KRAFFT et ROOS, *D. ch. G.*, t. 26, p. 2823 et seq.
(3) ULMANN et WENNER, *Lieb. An.*, t. 327, p. 120-124.
(4) BAUMANN, *D. ch. G.*, t. 19, p. 3218.
(5) ZOLTAN FÖLDI, *D. ch. G.*, t. 53, p. 1836 et seq.

p-toluène-sulfonate de méthyle, je donnerai les méthodes dont je me suis servi pour avoir à ma disposition un certain nombre de ces dérivés nouveaux et des méthodes nouvelles, appliquées à la préparation de dérivés connus.

I. — *Dérivés propyliques de la forme* XCH^2-CHOH-CH^2X' et $ROCH^2$-CHOH-CH^2X.

Ils ont tous été formés à l'aide de l'épichlorhydrine, sauf la dibromhydrine $BrCH^2$-CHOH-CH^2Br. On verra plus loin qu'on peut cependant la faire dériver de l'épichlorhydrine.

Pour fabriquer l'épichlorhydrine, j'emploie la dichlorhydrine, telle qu'elle m'est livrée par les Usines du Rhône (6). Dans les résidus on trouve un mélange de dichlorhydrine non attaquée, de monochlorhydrine venue de l'addition de H^2O à l'épichlorhydrine, ou impureté de la dichlorhydrine, et du glycide par départ de HCl de la monochlorhydrine. On peut utiliser la monochlorhydrine de la façon suivante : en envoyant dans ce corps chauffé un courant de HBr gazeux, on la convertit en partie en dibromhydrine : HBr a déplacé HCl et en même temps a éthérifié la fonction alcool.

Chlorobromhydrine $ClCH^2$-CHOH-CH^2Br. — Reboul fait réagir sur l'épichlorhydrine HBr fumant. Grignard (7), pour arriver au même résultat, emploie les dérivés haloïdes du magnésium et trouve ce procédé plus commode que celui de Reboul. J'ai expérimenté qu'il suffisait de mettre en contact avec l'épichlorhydrine les hydracides, obtenus par distillation de leur solution aqueuse quand le thermomètre reste fixe. Les rendements qu'ils donnent sont excellents et de plus ils se préparent plus facilement que les acides fumants. Il suffit de distiller, par exemple, la solution aqueuse, ayant récupéré HBr quand on brome la glycérine, ou de chauffer avec SO^4H^2 les résidus de bromure de sodium, qu'on a souvent en abondance.

J'emploie donc la solution aqueuse de HBr à 48 0/0, Eb. = 126°. Dans un flacon on met une molécule de cette solution, plus un léger excès, puis on y verse une petite portion d'une molécule d'épichlorhydrine ; on agite fortement. L'addition se manifeste immédiatement par un fort échauffement; on le laisse se produire. Quand la température du flacon a baissé, on ajoute une autre portion d'épichlorhydrine, et ainsi de suite jusqu'à épuisement de la molécule ; le liquide du flacon se sépare en deux couches : la couche inférieure est la chlorobromhydrine ; on la recueille par décantation. La couche acide supérieure est neutralisée par CO^3NaH ; une petite quantité de chlorobromhydrine apparaît; on l'ajoute à la portion recueillie.

Comme la chlorobromhydrine est un peu soluble dans l'eau, environ 7 0/0, elle est assez difficile à dessécher. Après un contact

(6) Le *p*-toluène sulfochlorure et la dichlorhydrine m'ont été fournis par la Société Chimique des Usines du Rhône. Je leur offre l'hommage de ma vive reconnaissance.

(7) GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 944 en note.

prolongé sur $CaCl^2$, on la distille dans le vide avec un long Vigreux et on ne recueuille que le cœur de la distillation. Elle bout comme celle de Reboul : 197°, sous 760 mm., 92° sous 20 mm.

Si on verse l'épichlorhydrine dans la solution aqueuse de HBr, le rendement en chlorobromhydrine est presque quantitatif. Au contraire, en versant HBr dans l'épichlorhydrine, cette dernière se trouve en contact avec H^2O, et s'y additionne, comme on le sait, grâce à la chaleur de la réaction, par l'action catalysante de l'acidité, en monochlorhydrine :

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2Cl + H^2O = CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$$

On peut aussi faire réagir PBr^3 sur $ClCH^2$-$CHOH$-CH^2OH. Il faut faire tomber PBr^3 très lentement ; sans cette précaution, la réaction est très violente et peut faire sortir les produits du ballon. On laisse en contact plusieurs heures, puis on chauffe une heure au bain-marie. On ajoute de l'eau, deux couches apparaissent. On opère ensuite comme dans la méthode précédente. Les rendements sont bons : 77 0/0 environ, moins bons que ceux obtenus par HBr. De plus ce moyen est plus long et plus coûteux ; la monochlorhydrine se trouve plus difficilement dans le commerce. En partant de la dichlorhydrine que l'on se procure facilement et à bon compte, on prépare en quelques heures l'épichlorhydrine ; l'addition de HBr est très rapide. En menant de front plusieurs préparations, on peut dans une journée obtenir un kilogramme de chlorobromhydrine presque pure.

Chloroiodhydrine $ClCH^2$-$CHOH$-CH^2I. — Même moyen de préparation que le précédent. A l'épichlorhydrine on ajoute HI, de densité 1,7. Eb. = 107° sous 19 mm.

Chlorométhyline $ClCH^2$-$CHOH$-CH^2-OCH^3. — Je l'ai obtenue par addition de CH^3OH à l'épichlorhydrine en catalysant par SO^4H^2 (8). Quelques temps après, MM. Fourneau et Ribas (9), appliquent cette réaction à divers alcools.

Epiméthyline $\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH^2\text{-}CH}\text{-}CH^2OCH^3$. — Elle n'a pas été préparée jusqu'à ce jour. Reboul (10), pour avoir l'épiéthyline, fait réagir sur la chloroéthyline la potasse concentrée et chaude. Pour éviter une hydratation de la fonction oxyde d'éthylène, je préfère employer la soude concentrée et froide que j'agite longtemps avec la chlorométhyline. La réaction est plus lente qu'avec la dichlorhydrine, le rendement est aussi moins bon. La quantité théorique d'alcali n'a pas tout entière réagi ; pour avoir deux couches il faut neutraliser ce qui en reste par HCl. A la distillation on a un résidu liquide assez abondant.

(8) Blanchard, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 39, p. 1263.
(9) Fourneau et Ribas, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 39, p. 1584.
(10) Reboul, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 60, p. 57.

L'épiméthyline est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable. A la différence de l'épichlorhydrine, elle est soluble dans l'eau.

Eb. = 113-114° sous 770 mm.; Densité à 6° = 1,002; n = 1,4158

Réfraction moléculaire..... { Calculée... 21,758 / Trouvée.... 21,824

Etant donné le moyen employé pour préparer ce corps, je n'en ai pas fait une analyse, et j'ai cru pouvoir me contenter des résultats ci-dessus. Ils sont d'ailleurs corroborés par les analyses de la bromométhyline et l'iodométhyline, qui en dérivent par addition d'hydracides.

Bromométhyline $BrCH^2$-CHOH-CH^2-OCH^3. — M. Lespleau a préparé la bromoéthyline par action de PBr^3 sur CH^2OH-CHOH-$CH^2OC^2H^5$. Je pars de l'épiméthyline et je lui additionne HBr à 48 0/0, exactement de la façon employée pour additionner HBr à l'épichlorhydrine.

Liquide un peu huileux, incolore, faiblement odorant, soluble dans l'eau.

Eb. = 79° sous 12 mm.; 190° sous 760 mm. en se décomposant légèrement; Densité à 7° = 1,545; n = 1,4832

Réfraction moléculaire..... { Calculée.... 31,60 / Trouvée 31,39

Dosage de Br. — Subst. (I), 0gr,235; (II), 0gr,234; Ag, 0gr,1485, 0gr,1507; Br 0/0, 47,10 et 47,50; Br 0/0 calculé, 47,33

Iodométhyline ICH^2-CHOH-CH^2OCH^3. — Préparée par addition de HI, d'ébullition 127°, à l'épiméthyline. Il faut empêcher un trop fort échauffement; car HI pourrait réagir sur la fonction éther-oxyde. C'est pour cette raison que j'emploie HI en solution aqueuse, et non HI fumant :

$$HI + ICH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OCH^3 = CH^3I + ICH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$$

En prenant cette précaution, le rendement est presque quantitatif. Liquide huileux, incolore, d'odeur alliacée, peu soluble dans l'eau.

Eb. = 93-94° sous 11 mm.; Densité à 6° = 1,851; n = 1,5363

Réfraction moléculaire..... { Calculée.... 36,64 / Trouvé 36,34

Dosage de I. — Subst. (I), 0gr,1757; (II), 0gr,1737; Ag, 0gr,0877, 0gr,0877; I 0/0, 58,68 et 59,35; I 0/0 calculé, 58,79

Le mode de préparation de ces méthylines peut sembler un peu long. On part de la dichlorhydrine que l'on convertit en épichlorhydrine. A l'épichlorhydrine on ajoute l'alcool méthylique : on obtient la chlorométhyline; puis par action de l'alcali, l'épiméthyline, enfin addition de l'hydracide.

Mais ce procédé est simple et donne de bons rendements; il utilise la dichlorhydrine du commerce et permet d'arriver à la préparation de l'iodométhyline aussi facilement qu'à celle de la bromométhyline. L'autre procédé emploie la monochlorhydrine, qu'on convertit en éther-oxyde par les alcoolates, qui donnent des rendements peu satisfaisants. On fait ensuite agir PBr^3 pour avoir l'éther bromé. On effectue deux réactions au lieu de quatre; mais elles sont plus délicates et plus dispendieuses.

II. — *Alcoylation des dérivés propyliques par le toluène-sulfonate de méthyle :* CH^3-C^6H^4-SO^2-OCH^3.

La méthode de Krafft semble n'avoir été employée que pour éthérifier des alcools primaires et à fonction simple. Il m'a paru intéressant de savoir comment réagiraient les éthers sulfoniques sur un alcool secondaire, alourdi par le voisinage immédiat de deux autres fonctions.

Avant de décrire le procédé que j'ai choisi, je donnerai la façon d'opérer pour avoir le *p*-toluène-sulfonate de méthyle absolument sec et pur.

P-toluène-sulfonate de méthyle CH^3-C^6H^4-SO^2-OCH^3. — Bourcet (11), verse dans un alcoolate de Na une solution alcoolique de sulfochlorure. J'ai employé la méthode donnée récemment par Ismailsky et Rasorenof (12). Elle est simple, rapide, et d'excellent rendement.

Dans un cristallisoir, refroidi par un bain d'eau, on met une molécule de *p*-toluène-sulfochlorure bien pulvérisé; on lui ajoute de l'alcool méthylique en quantité suffisante pour avoir une bouillie très claire, et on agite le tout mécaniquement pendant toute la durée de l'opération. Un thermomètre plonge dans la bouillie. On y fait tomber alors goutte à goutte une solution de NaOH à 30 0/0, de manière à maintenir la température entre 20° et 25°. Au-dessus de 30° il semble que l'éther-oxyde méthylique a une tendance à se former. Quand une molécule de soude, plus un excès de 10 à 20 0/0 ont été versés, on continue à agiter pendant environ une heure pour que la réaction se termine et qu'il ne reste plus de sulfochlorure libre. On a eu la réaction ;

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^2Cl + NaOH + CH^3OH$$
$$= NaCl + HOH + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^2\text{-}OCH^3$$

On jette le contenu du cristallisoir dans beaucoup d'eau et on divise la masse le plus possible avec une spatule, ou à l'aide du jet d'eau du robinet. On décante l'eau et on recommence plusieurs fois le lavage pour enlever complètement NaCl, l'excès de NaOH et de CH^3OH. Si on a bien opéré et si l'eau est froide, l'huile que contenait le cristallisoir, se prend en cristaux. Si on n'a pas mis

(11) Bourcet, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 11, p. 368.
(12) Ismailsky et Rasorenof, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 52, p. 359 et seq.

assez de soude, ou si on n'a pas laissé à la réaction le temps de devenir complète, on remarque la présence d'une huile à odeur de suif. On remet alors tout le produit dans le cristallisoir avec un peu d'alcool méthylique et on ajoute NaOH en agitant énergiquement jusqu'à ce que le thermomètre ne monte plus. On abandonne le tout pendant quelque temps et on lave abondamment. Les cristaux doivent être très bien formés et non huileux. La moindre trace d'huile se décompose quand on veut purifier le corps par distillation ; on ne peut maintenir un vide qui permette de vaporiser l'éther sulfonique sans le détruire.

Pour dessécher le *p*-toluène-sulfonate de méthyle, je le fais fondre dans une capsule à l'aide d'un bain-marie ; j'enlève le plus possible l'eau surnageante, puis j'introduis l'éther dans un solide ballon Pyrex, et je chauffe dans le vide au bain-marie d'eau bouillante. L'eau, restée dans l'éther, distille lentement ; puis le vide s'établit et reste constant. On fait partir l'eau adhérente aux parois du ballon en les chauffant à la main avec une flamme blanche ; enfin on chauffe le tout fortement. Il est essentiel de se servir d'un bain d'eau tant que l'éther n'est pas sec, car la moindre surchauffe fait réagir l'eau sur l'éther qui est changé en acide sulfonique et alcool. Si on a bien opéré, le résidu est insignifiant ; il est acide et donne par CO^3NaH du *p*-toluène-sulfonate de soude.

Le *p*-toluène-sulfonate de méthyle distille à 168-170° sous 13 mm. : solide, il fond à 28-29° ; l'appareil à distillation ne doit donc pas avoir de réfrigérant.

Action du p-toluène-sulfonate de méthyle sur les dérivés propyliques. Dérivés propyliques de la forme $XCH^2-CHOCH^3-CH^2X'$ et $XCH^2-CHOCH^3-CH^2OCH^3$.

Le seul éther-oxyde de l'alcool isopropylique dihalogéné connu à ce jour, $ClCH^2-CHOCH^3-CH^2Cl$, a été préparé par Hess et Fick (13), dichlorhydrine $+ CH^3I + Ag^2O$.

J'ai repris la préparation de cette famille de composés ; mais, comme je l'ai dit plus haut, en faisant réagir le *p*-toluène-sulfonate de méthyle sur divers dérivés dihalogénés de l'alcool isopropylique et sur l'éther méthylique d'halohydrines du glycol propylique, $CH^3OCH^2-CHOH-CH^2X$.

Par exemple, avec la chlorobromhydrine on a :

$$CH^3-C^6H^4-SO^2-OCH^3 + ClCH^2-CHOH-CH^2Br$$
$$= CH^3-C^6H^4-SO^2-OH + ClCH^2-CHOCH^3-CH^2Br$$

Il se forme donc, en plus de l'éther-oxyde, de l'acide *p*-toluène-sulfonique.

La réaction ne se produit bien qu'entre 140° et 155°. Au-dessous de 120° elle est presque nulle ; au-dessus de 160° il y a décomposition, du moins au bout d'un certain temps de chauffe. Elle est probablement causée par la présence de traces d'eau et aussi par

(13) Hess et Fick, *D. ch. G.*, t. **48**, p. 1986 et seq.

l'apparition de l'acide sulfonique, dont l'action est favorisée par la haute température qu'exige la marche de la réaction. Il faut donc employer des corps parfaitement secs, éviter toute surchauffe locale, et neutraliser le plus tôt possible l'acidité. Les bains de paraffiue dont je me servais au début de mes essais, m'ont causé beaucoup d'ennuis : quand la paraffine est vieille elle conduit mal la chaleur, et au fond du bain où agit surtout la flamme du brûleur il y a inévitablement surchauffe. Le chauffage à l'étuve à huile avec régulateur de température, m'a donné satisfaction.

Il est aussi essentiel que le *p*-toluène-sulfonate de méthyle ne contienne pas de *p*-toluène-sulfochlorure. Un chauffage à 150° de *p*-toluène-sulfonate d'éthyle impur avec de la dichlorhydrine a dégagé un gaz, qui, en brûlant, donne des fumées blanches; ces fumées, dissoutes dans l'eau, précipitent en blanc l'azotate d'argent. Plusieurs analyses eudiométriques ont montré qu'on était en présence de chlorure d'éthyle.

Les corps devant réagir sont mis dans un ballon muni d'un bouchon portant un tube à dégagement, sortant de l'étuve, et disposé de manière à recueillir un gaz ou un liquide. On chauffe environ 5 heures à 150°; puis on laisse refroidir le ballou et on en jette le contenu dans un peu d'eau. On neutralise presque complètement l'acide sulfouique avec CO^3NaH, eu agitant fortement pour que le liquide garde le moins possible d'acidité. Toutefois, il est bon de ne pas mettre d'excès de CO^3NaH, qui, resté libre, causerait des ennuis à la distillation, en fournissant par sa décomposition de l'eau, qui réagirait sur le sulfonate de méthyle, resté libre.

On jette le tout dans une ampoule à décanter et on laisse se produire les deux couches. On recueille la couche inférieure avec précaution pour qu'elle n'entraîne pas d'eau. La couche supérieure aqueuse contient du *p*-toluène-sulfonate de soude, une certaine quantité de corps n'ayant pas réagi et de l'éther-oxyde produit. On les recueille par l'éther et on les joint au liquide venu de la couche inférieure.

On distille alors, dans le vide, le produit ainsi obtenu. Mais il faut d'abord chasser l'eau qu'il contient, et à une aussi basse température que possible; car il reste encore du para-toluène-sulfonate de méthyle, qui pourrait être saponifié; outre qu'on aurait une perte de substance, on formerait de l'acide sulfonique, qui, à la distillation, serait une cause de décomposition. On chauffe donc au bain d'huile à 50° et en maintenant le vide le mieux possible. Qand toute l'eau a disparu, le vide devient meilleur; on monte alors la température du bain de manière à faire distiller l'éther-oxyde. Cet éther, ne bouillant qu'une quinzaine de degrés au-dessus de son alcool, la distillation doit être conduite très lentement. C'est aussi en raison de cette faible différence de température d'ébullition, qu'un excès d'alcool, qui semblerait favoriser l'éthérification ne doit pas être employé.

Quand le thermomètre commence à monter au-dessus du point d'ébullition de l'éther-oxyde, on arrête la distillation. On a donc, par cette série de manipulations, soustrait les produits à l'action décomposante de l'acide *p*-toluène-sulfonique.

On remet alors le contenu du ballon à l'étuve que l'on chauffe environ trois heures à 150°. Puis on recommence les mêmes opérations qui ont suivi la première chauffe.

On peut aussi en faire une troisième série; on retire quelques grammes d'éther-oxyde méthylique.

Malgré le nombre des lavages et des transvasements, le rendement est convenable : il varie de 50 à 63 0/0.

Pour enlever à l'éther-oxyde méthylique ce qu'il contient de dérivé alcoolique, je le rectifie avec une longue colonne Vigreux d'une quinzaine de chicanes; puis au produit rectifié, j'ajoute un peu de NaOH aqueuse. et j'agite fortement. Il se forme un léger précipité d'un sel halogéné de soude; le composé halogéno-alcoolique se change en composé à fonction oxyde d'éthylène, dont le point d'ébullition est notablement moins élevé que celui de l'éther-oxyde. Je décante, sèche et rectifie de nouveau.

Voici les corps que j'ai préparés :

Méthoxy-2-dichloropropane $ClCH^2-CHOCH^3-CH^2Cl$. — C'est le corps obtenu par Hess et Fick. J'ai eu le même point d'ébullition : 160°.

Densité à 19° = 1,21 ; n = 1,45262

Réfraction moléculaire.....	Calculée	32,1
	Trouvée	31,93

Méthoxy-2-chlorobromopropane $ClCH^2-CHOCH^3-CH^2Br$. — Liquide incolore, odorant.

Eb. = 70-72° sous 15 mm.; Densité à 15° = 1,54; n = 1,48519

Réfraction moléculeire.....	Calculée	37,32
	Trouvée	37,84

Au chauffage à l'étuve on constate une légère décomposition.

Méthoxy-2-chloroiodopropane $ClCH^2-CHOCH^3-CH^2I$ — Il m'a été impossible de l'obtenir par cette méthode. Vers 140°, il y a décomposition totate; l'iode sort abondamment par le tube à dégagement.

Diméthoxy-1.2-chloropropane $CH^3O-CH^2-CHOCH^3-CH^2Cl$. — Liquide incolore.

Eb. = 156-157° sons 760 mm.; Densité à 15° = 1,088; n = 1,432

Réfraction moléculaire.....	Calculée	33,34
	Trouvée	33,05

L'éther sort en partie par le tube à dégagement pendant le chauffage à l'étuve.

Je me propose de préparer le diméthoxy-bromopropane et le diméthoxy-iodopropane. La stabilité de ces composés diminuant des corps chlorés aux corps iodés, la réussite de l'opération est problématique. Néanmoins un essai déjà fait me permet de compter sur la formation du diméthoxy-bromopropane.

J'ai condensé l'éther chlorobromé avec le malonate d'éthyle et

j'ai obtenu $ClCH^2\text{-}CHOCH^3\text{-}CH^2\text{-}CH<^{COOC^2H^5}_{COOC^2H^5}$. L'étude de ces condensations est poursuivie et fera l'objet d'un prochain mémoire.

III. — *Alcoylation de CH^3OH par le p-toluène-sulfonate des dérivés halogénés de l'alcool isopropylique et du glycol propylique.*

Mis en présence des difficultés rencontrées pour faire réagir le *p*-toluène-sulfouate de méthyle sur les dérivés propyliques ci-dessus mentionnés, j'ai pensé, que, si je pouvais obtenir le *p*-tolnène-sulfonate de ces dérivés, l'alcool méthylique, d'aptitude réactionnelle si forte, se combinerait plus facilement avec ces *p*-toluènes sulfonates et que le rendement en éther-oxyde serait plus élevé.

Zoltan Földi (14) a préparé le benzène-sulfonate de dichlorhydrine en ajoutant de la soude à 30 0/0 à un mélange de sulfo-chlorure et de dichlorhydrine. C'est le mode opératoire déjà décrit, employé pour combiner le *p*-toluène-sulfochlorure avec l'alcool méthylique. J'ai essayé l'action du *p*-toluène-sulfochlorure sur la dichlorhydrine, en présence de NaOH; j'ai obtenu sans aucune difficulté $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^2\text{-}OCH<^{CH^2Cl}_{CH^2Cl}$.

Pour qu'il ne reste pas de traces de sulfochlorure, je mets un excès de soude et de dichlorhydrine. Il faut agiter la masse énergiquement, car elle est pâteuse, et faire tomber la soude très lentement et en refroidissant pour éviter la formation d'épichlorhydrine. Elle est produite inévitablement; c'est pour compenser la perte ainsi causée en dichlorhydrine qu'il laut en mettre un excès par rapport au sulfochlorure.

On lave abondamment à l'eau en divisant le solide le plus possible pour enlever NaCl et l'excès de soude. Les cristaux sont ensuite lavés à l'alcool étendu et froid, dans lequel ils sont insolubles; on les débarrasse ainsi de la plus grande partie de la dichlorhydrine qui les imprègne; enfin on fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool bouillant.

Le *p*-toluène-sulfouate de dichlorhydrine se présente eu prismes incolores, de fusion 52-53°, insolubles dans l'eau et dans l'alcool faible et froid, solubles dans la benzine.

Dosage du chlore. — Subst , 0gr,3278; Ag, 0,2576; Cl 0/0, 25,80; chlore 0/0 calculé, 25,01

Les cristaux sout donc trop riches en chlore; ils doivent être souillés de dichlorhydrine, qui titre 55 0/0 en chlore, malgré plusieurs recristallisations dans l'alcool.

Cryoscopie dans le benzène masse moléculaire.	Calculée......	283
	Trouvée......	281

J'ai réussi, avec beaucoup de peine, à distiller ce composé sulloné, car il a grande tendance à se décomposer. Il passe entre 180°

(14) Zoltan Földi, *D. ch. G.*, t. 53, p. 1836 et seq.

et 210° sous 13 mm. Comme il restait en surfusion, je me suis empressé d'en prendre la réfraction moléculaire, en me servant de la formule de Gladstone, $R = M\frac{n-1}{d}$ et des constantes de Hagen, qui donnent celle du soufre.

Densité à 15° = 1,356; $n = 1,53572$

Réfraction moléculaire..... { Calculée... 110,20 / Trouvée... 111

Un essai de combinaison du *p*-toluène-sulfochlorure avec la chlorobromhydrine semble avoir donné des résultats satisfaisants. D'autres seront faits avec la dibromhydrine et les composés méthoxy étudiés précédemment.

Il restera à trouver les conditions favorables à la réaction de ces éthers sulfoniques sur l'alcool méthylique.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 77. — Déshydratation dans la série des glycols trisubstitués secondaires tertiaires (migration du radical benzyle); par Mlle Jeanne LÉVY et M. R. LAGRAVE.

(6.4.1927).

I. — *Déshydratation du benzyldiphénylglycol.* — Au cours de recherches antérieures l'un de nous a constaté que le benzyldiphénylglycol (1) se déshydrate sous l'action de l'acide sulfurique concentré en donnant la triphényl-1.1.3-propanone-2.

Cette déshydratation a lieu normalement par élimination de l'oxhydryle tertiaire et migration d'un hydrogène qui peut être soit l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire dans le cas où la déshydratation est du type vinylique (II), soit l'autre hydrogène dans le cas où la déshydratation est du type semihydrobenzoïnique (I).

$(C^6H^5)_2C|OH|-CO|H|(H)C^7H^7$ (I) $\qquad (C^6H^5)_2C|OH|-COH(|H|)C^7H^7$ (II)

$\searrow \qquad \swarrow$

$(C^6H^5)_2CH-CO-C^7H^7$

Nous avons récemment entrepris de nouvelles recherches sur la

(1) Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.* 1923 (4), t. 33, p. 1695.

déshydratation de ce glycol, et le mécanisme nous eu est apparu plus complexe que ne l'avait laissé prévoir notre étude antérieure.

Nous avons constaté, en effet, que sous l'action de l'acide oxalique à 50 0/0, ce glycol se déshydrate en donnant deux produits, dont l'un est comme ci-dessus, la triphényl-1.1.3-propanone (I et II) et l'autre le triphényl-1.2.2-propanal-3, formé suivant le schéma ci-dessous, par migration du radical benzyle :

$$\text{(III)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!>\! C\boxed{OH}-\overset{H}{C}O\boxed{H}-CH^2-C^6H^5 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix} \!>\! C-CHO$$

Cette dernière réaction (III) n'offre aucune difficulté d'interprétation ; l'élimination de l'oxhydryle tertiaire paraît parfaitement normale et la migration du benzyle montre que dans ce cas les aptitudes migratrices de ce radical sont au moins égales à celles de l'atome d'hydrogène, sinon supérieures.

Il n'en est plus de même de la réaction (I) dont l'interprétation est rendue particulièrement difficile par le fait que plusieurs mécanismes peuvent être envisagés. Tout d'abord, le simple aspect des formules I et II montre la possibilité d'un double mécanisme, déjà signalé ci-dessus, et résultant de la migration de l'un ou l'autre des hydrogènes du groupe CHOH. De plus, un troisième mécanisme peut être envisagé. En effet, nous avons constaté que sous l'action de l'acide sulfurique concentré, le triphénylpropanal formé dans la réaction III se transforme intégralement en triphényl-1.1.3-propanone-2.

$$\text{(IV)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix} \!>\! C-CHO \xrightarrow[\text{concentré}]{\text{acide sulfurique}} \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!>\! CH-CO-CH^2-C^6H^5$$

Bien que cette dernière réaction ne se produise probablement pas, ou seulement en faible proportion lorsqu'on emploie l'acide sulfurique dilué ou l'acide oxalique à 50 0/0 comme dans la réaction III, on peut envisager théoriquement cette réaction IV comme possible et admettre pour la formation de la triphénylpropanone à partir du benzyldiphénylglycol en plus des deux origines représentées dans les schémas I et II une troisième origine représentée par les schémas III et IV. Nous discuterons plus loin la part qu'il convient d'attribuer à chacun de ces trois mécanismes.

Mais avant d'aborder cette discussion il nous paraît utile d'envisager tout d'abord la réaction III qui nous paraît absolument indiscutable, et dont nous tirerons, avant d'aller plus loin, toutes les conclusions qui en découlent, soit au point de vue des aptitudes migratrices du radical benzyle, soit en ce qui concerne les conditions structurales des réactions transpositrices.

Cette réaction III nous permet tout d'abord d'attribuer au radical benzyle des aptitudes migratrices voisines de celles de l'atome d'hydrogène. D'autre part, elle nous montre que lorsqu'un radical acyclique ou mixte tel que le benzyle se trouve au voisinage d'une

fonction alcool secondaire, c'est-à-dire lorsque ce radical est opposé à un hydrogène, il peut y avoir dans certains cas migration de ce radical alors que jusqu'ici nous envisagions cette migration comme peu probable (2). Ce n'est donc plus seulement la présence d'un radical aromatique au voisinage d'une fonction alcool secondaire qui conditionne le phénomène transpositeur, celui-ci dépend uniquement des aptitudes migratrices relatives du radical envisagé et de l'hydrogène. Tandis que les radicaux aromatiques l'emportent toujours à ce point de vue sur l'hydrogène (transpositions semihydrobenzoïniques), les radicaux acycliques ou mixtes semblent se diviser en deux groupes ; les uns, comme le méthyle (3) et le butyle (4) dont la capacité affinitaire est plus forte que l'hydrogène ont des aptitudes migratrices moindres et dès lors l'hydrogène seul émigre, il n'y a pas transposition moléculaire ; les autres, comme le benzyle dont la capacité affinitaire paraît inférieure ou sensiblement égale à celle de l'hydrogène, ont des aptitudes migratrices analogues, de sorte qu'il y a tout au moins partiellement migration du radical et transposition moléculaire. Ainsi, à côté de la transposition semihydrobenzoïnique, il y a lieu de ranger une transposition du même type susceptible de se produire lorsque dans le réarrangement qui nécessite une migration d'un hydrogène ou d'un radical, ce dernier est de capacité affinitaire égale ou inférieure à celle de l'hydrogène.

Revenons maintenant à la réaction I que nous avons laissée momentanément de côté et examinons séparément les trois mécanismes exposés ci-dessus.

1° Double transposition suivant les schémas III et IV. Nous avons montré ci-dessus que la triphénylpropanone peut résulter des deux réactions successives formulées dans les schémas III et IV.

Or, nous savons que seul l'acide sulfurique concentré (IV) est susceptible de transformer intégralement l'aldéhyde diphénylbenzylacétique en cétone isomère. Il s'ensuit que dans la déshydratation par l'acide oxalique à 50 0/0, l'action isomérisante éventuelle de cet acide sur l'aldéhyde ne peut être que lente et faible ; il est donc fort probable que ce dernier mécanisme ne joue qu'un rôle secondaire dans la formation de la triphénylpropanone. D'autre part, comme les quantités de cétone formée atteignent 70 0/0 du produit total de déshydratation, on est amené à admettre que c'est à l'un ou à l'autre des deux mécanismes discutés ci-après que doit être attribué le rôle prépondérant dans la formation de cette cétone ;

2° Déshydratation et transposition suivant le type semihydrobenzoïnique (schéma I). Nous savons que l'élimination de l'oxhydryle

(2) L'un d'entre nous a montré que dans le groupe des glycols sec. tert., certains glycols de structure bien définie se déshydrataient sans transposit. moléculaire apparente : $R\text{-}CHOH\text{-}COH{<}^{R'}_{R'} \rightarrow R\text{-}CO\text{-}CH{<}^{R'}_{R'}$ et cela soit en série acyclique mixte pour $R = CH^3\text{-}C^6H^5\text{-}CH^2C^6H^5$ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{C^6H^5}{>}CH$ soit en série aromatique pour $R = C^6H^5$- et $R = C^6H^5\text{-}CH^2$ ou $(C^6H^5)^2CH$, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. 39, p. 67.

(3) M. Tiffeneau, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 127.

(4) Tiffeneau et Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* 1923 (4), t. 33, p. 195.

tertiaire avec l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire conduit à l'aldéhyde diphénylben zylacétique par migration du benzyle ; il nous paraît donc légitime de supposer que la formation de triphénylpropanone est due pour la plus grande part au même mécanisme à savoir l'élimination de l'oxhydryle tertiaire avec l'hydrogène de l'oxhydryle secondaire, mais dans ce cas, avec migration de l'atome d'hydrogène.

Il faudrait en conclure que dans cette réaction les aptitudes migratrices du benzyle et de l'hydrogène sont sensiblement égales.

3° Déshydratation sans transposition suivant le type vinylique (schéma II). Sans conclure d'une façon absolue la possibilité d'une déshydratation vinylique, nous devons cependant faire remarquer que nous n'avons aucune preuve certaine de la réalité de cette réaction. Nous ne pouvons donc la conserver qu'à titre d'hypothèse et l'exclure provisoirement des mécanismes possibles.

En résumé la triphénylpropanone formée dans l'action de l'acide oxalique à 50 0/0 sur le benzyldiphénylglycol nous paraît provenir pour la plus grande part de la réaction I (type semihydrobenzoïque et pour une part probablement assez faible de l'isomérisation du triphénylpropanal (schémas III et IV).

II. — *Déshydratation de la benzylhydrobenzoïne.* Un autre problème intéressant se rattache à celui que nous venons d'exposer. C'est celui qui concerne le mécanisme de la déshydratation d'un glycol isomère du précédent, la benzylhydrobenzoïne qui, malgré sa structure différente, se transforme par déshydratation sous l'influence de l'acide sulfurique à diverses concentrations en la même triphényl-1.1.3-propanone, que celle fournie par son isomère le benzyldiphénylglycol étudié ci-dessus :

$$(V)\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CO\,|\overline{H}|\!-\!CH\,|\overline{OH}|\!-\!C^6H^5 \longrightarrow C^6H^5\!-\!CH^2\!-\!CO\!-\!CH\!<\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

M. Orékhoff (5) a admis que cette déshydratation se fait par élimination de l'oxhydryle secondaire et migration consécutive du radical phéuyle. C'est à cette transposition que M. Tiffeneau et M. Orékhoff ont donné le nom (6) de transposition semipinacolique. Si on admet ce mécanisme, on conçoit que la déshydratation conduise directement au produit cétonique. On peut cependant se demander si cette élimination de l'oxhydryle secondaire est réelle et s'il n'est pas possible d'interpréter tout autrement cette réaction en admettant que la déshydratation s'effectue aux dépens de l'oxhydryle tertiaire ; il y aurait alors transposition semihydrobenzoïnique et formation du triphénylpropanal, qui secondairement, s'isomériserait en triphénylpropanone. Cette hypothèse ne semble pas d'accord avec les faits observés. En effet quelle que soit la concentration de l'acide auquel on s'adresse pour effectuer la déshydrata-

(5) A. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* 1919 (4), t. **26**, p. 109.
(6) M. Tiffeneau et A. Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* 1921 (4), t. **29**, p. 422.

tion de la benzylhydrobenzoïne, il n'y a pas formation de triphényl-1.1.3-propanal. Il faut donc renoncer à considérer cette aldéhyde comme le produit intermédiaire de la déshydratation de la benzylhydrobenzoïne et il convient d'admettre pour cette réaction le mécanisme que propose M. Orékhoff pour cette réaction semipinacolique (schéma V).

Partie expérimentale.

L'action de l'acide oxalique à 50 0/0 sur le triphényl-1.1.3-propanediol (7) (syn : diphénylbenzylglycol) conduit à un mélange de triphényl-1.2.2-propanal-3 (30 0/0) et de triphényl-1.1.3-propanone-2 (70 0/0).

La triphényl-1.1.3-propanone-2 a été identifiée par comparaison directe avec le produit (8) obtenu par déshydratation du triphényl-1.2.3-propane-diol-1.2. C^6H^5-(C^6H^5-CH^2)COH-CHOH-C^6H^5-, produit dont la constitution a été prouvée d'une façon certaine.

Le triphényl-1.2.2-propanal-3 a été isomérisé par l'acide sulfurique concentré à 0° en triphényl-1.1.3-propanone-2, ce qui, par analogie avec l'isomérisation des aldéhydes trisubstitués connus (9) permet d'établir sa constitution. De plus, ce produit est nettement différent de la benzyldésoxybenzoïne (10) fusible à 122-123° qui est le troisième corps que l'on pouvait théoriquement prévoir dans la déshydratation du diphénylbenzylglycol. Enfin, le triphényl-1.2.2-propanal-2 a été identifié à l'un des produits d'isomérisation de l'oxyde correspondant au triphényl-1.1.3-propène-1 préparé par l'un de nous (11).

Pour isoler les deux produits de déshydratation, nous avons mis à profit la propriété que possède le triphénylpropanal de se transformer beaucoup plus rapidement que son isomère cétonique.

Action de l'acide oxalique à 50 0/0 sur le triphényl-1.1.3-propane-diol-1.2.

On chauffe à reflux, pendant 6 heures, 18 gr. de triphényl-1.1.3-propanediol-1.2 avec environ 250 cc. d'une solution d'acide oxalique à 50 0/0. Le glycol se ramollit peu à peu, puis se transforme en une huile jaunâtre qui surnage. Après refroidissement, on épuise à l'éther, les éthers sont séchés sur Na^2SO^4, puis distillés au bain-marie. Le résidu se prend en masse. C'est de ce mélange que l'on a séparé le triphényl-1.2.2-propanal-3 et la triphényl-1.1.3-propanone-2.

La séparation des deux produits, cétonique et aldéhydique est facilitée par le fait que l'oxime du produit aldéhydique se fait ins-

(7) Mac Kenzie, *Chem. Soc.*, 1914, t. **105**, p. 1583 ; J. Lévy, *Bull. Soc. chim. Loc. cit.*

(8) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919 (4), t. **25**, p. 109.

(9) Daniloff, *Journ. Soc. chim. Russe*, 1920, t. **51**, p. 97.

(10) Meyers et Oelkers, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 1300.

(11) L'étude de cet oxyde et de ses produits d'isomérisation feront l'objet d'un autre mémoire.

tautanément ; en outre, elle est pratiquement insoluble dans l'alcool dilué, alors que la triphényl-1.1.3-propanone-2, qui se combine lentement avec le chlorhydrate d'hydroxylamime reste à l'état cétonique, soluble dans la solution hydroalcoolique.

Isolement du triphényl-1.2.2.-propanal-3. $\begin{matrix} C^6H^5 \searrow \\ C^6H^5 - C\text{-}CHO \\ C^6H^5CH^2 \nearrow \end{matrix}$

Le résidu (15 gr.) est dissous dans l'alcool bouillant et traité par la quantité calculée d'un mélange à parties égales d'acétate de soude et de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse concentrée. Il se dépose rapidement une oxime qui, essorée à chaud et cristallisée dans l'alcool se présente sous la forme de petits cristaux brillants P. F. 186° ; ce dérivé, qui se fait avec la plus grande facilité, est extrêmement stable vis-à-vis des agents hydrolysants usuels, et régénère difficilement l'aldéhyde correspondant. Il est nécessaire, pour que les rendements en aldéhyde soient acceptables, de chauffer à reflux au moins pendant 5 heures avec de l'acide sulfurique à 50 0/0.

Dans ces conditions, on obtient à partir de 5 gr. d'oxime, environ 3gr,5 d'un produit qui, recristallisé plusieurs fois dans l'alcool bouillant, se présente sous forme de petits cristaux brillants P. F. 91°.

Analyse de l'oxime du triphényl-1.2.2-propanal-3. — Dosage d'azote Microkjehdal. Poids de la substance 0,0192. Pourcentage d'azote obtenu : 4gr,51 0/0. Calculé 4gr,60 0/0.

Semicarbazone. — Nous n'avons pu réussir à obtenir de dérivé par action du chlorhydrate de semicarzide, même à chaud et en présence d'un excès de réactif. Rappelons que la semicarbazone de la triphényl-1.1.3-propanone-2 fusible à 165-166° est également très difficile à obtenir, tandis que son oxime se fait plus facilement et fond à 134-135°.

Isolement de la triphényl-1.1.3-propanone-3 $(C^6H^5)^2CH.COCH^2C^6H^5$.

On ajoute à la liqueur-mère, après avoir séparé l'oxime fusible à 186°, environ 100 cc. d'eau glacée. Il se fait un abondant précipité floconneux qui, essoré et traité par de l'alcool bouillant, contenant 5 0/0 de chloroforme, donne de fines aiguilles fusibles à 83-84° identiques à la triphényl-1.1.3-propanone-2 préparée par action de l'acide sulfurique concentré à 0°, soit sur la benzylhydrobenzoïne soit sur le triphényl-1,1.3-propane-diol-1.2.

Action de l'acide sulfurique concentre à 0° sur le triphényl-1.2.2-propanal-3. — 5 gr. de triphényl-2.2.3-propanal-1 sont projetés par petites portions en agitant constamment dans 50 gr. d'acide sulfurique concentré maintenu à 0°. Le produit se dissout lentement en communiquant à l'acide une teinte verte.

On laisse en repos 3/4 d'heure environ; après quoi, on verse la liqueur sur de la glace pilée. On reprend à l'éther, puis on décante. Les éthers sont neutralisés par une solution de CO^3Na^2 à 10 0/0

séchés sur SO^4Na^2 et finalement distillés au bain-marie. Le résidu cristallise spontanément par refroidissement lent. Repris à chaud par un mélange de chloroforme (5 0/0) et d'alcool (95 0/0), il précipite en très fines aiguilles fusibles à 83-84° identiques à la triphényl-1.1.3-propanone-2 bien connue. Rendement : 80 0/0 environ de la théorie.

N° 78. — Action des organomagnésiens sur les isonitrosocétones. Synthèse de quelques oximino-alcools ; par MM. A. ORÉKHOFF et M. TIFFENEAU.

(28.3.1927.)

L'action des organomagnésiens sur les isonitrosocétones (monoximes des α-dicétones) R-C(NOH)-CO-R' ne semble pas avoir été étudiée jusqu'à présent. Cette réaction doit normalement conduire à des oximino-alcools de la formule générale : R-C(NOH)-C(OH)(R)(R') classe de corps dont quelques rares représentants seulement ont été préparés par l'action de l'hydroxylamine sur les cétones-alcools R'-CO-C(OH)(R')(R''). Comme ces derniers corps sont souvent d'une obtention délicate et comme, d'autre part, les oximino-alcools ci-dessus semblent pouvoir se prêter à diverses transformations intéressantes (réduction en amino-alcools, hydrolyse en aldéhyde-alcools, etc.) nous en avons entrepris l'étude.

Nos essais ont porté sur les isonitrosocétones appartenant aux trois types suivants :

Ar-CO-CH=NOH (type de l'isonitrosoacétophénone)

Ar-CO-C(NOH)-Ar' (type de la benzilmonoxime)

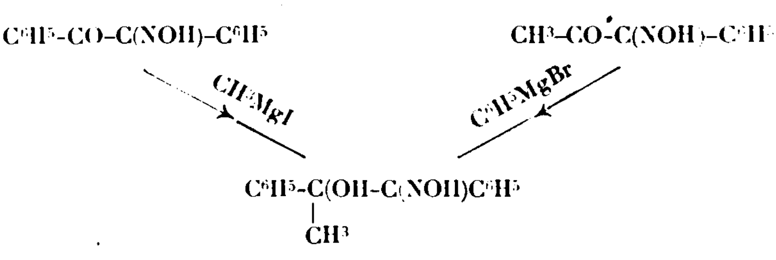
Ar-C(NOH)-CO-R (type de l'isonitrosophénylacétone)

Dans les trois cas, la réaction s'est effectuée, suivant nos prévisions, avec formation des oximino-alcools correspondants.

L'isonitrosoacétophénone par exemple, donne des oximino-alcools du type général $(C^6H^5)(R)COH-CH=NOH$, tandis que la benzilmonoxime donne des oximino-alcools $(C^6H^5)(R)COH-C(NOH)C^6H^5$. Enfin, l'isonitroso-phénylacétone $C^6H^5-C(NOH)-CO-CH^3$ conduit à des oximino-alcools du type $C^6H^5-C(NOH)-C(OH)(R)-CH^3$.

Cette étude, quoique encore à ses débuts, nous a déjà donné quelques résultats qui présentent un certain intérêt au point de vue de la stéréochimie de l'azote.

C'est ainsi que l'action de CH^3MgI sur la β-benzile-monoxime conduit à un oximino-alcool qui est identique à celui qui se forme dans l'action de C^6H^5MgBr sur l'isonitroso-phénylacétone :



Le fait de l'identité de ces deux oximino-alcools nous montre que la configuration spatiale du groupe >C=NOH doit être *la même* dans les deux oximino-cétones qui nous ont servi de point de départ.

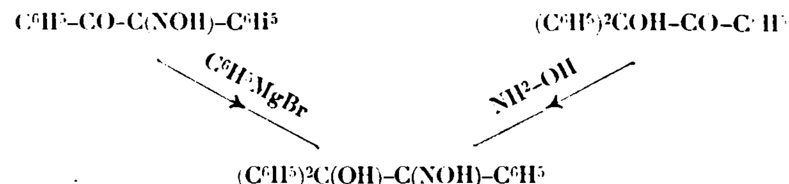
Comme, d'après les récents travaux de Meisenheimer (1), la β-benzile-monoxime possède la configuration :

$$C^6H^5\text{-CO-}\underset{\underset{\text{HO-N}}{\|}}{\text{C}}\text{-}C^6H^5$$

il s'ensuit que l'isonitrosoacétophénone, dont la configuration spatiale n'a pas encore été déterminée, doit également posséder la configuration :

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{\text{N-OH}}{\|}}{\text{C}}\text{-CO-}CH^3$$

D'autre part, le produit que nous avons obtenu dans l'action de C^6H^5MgBr sur la β-benzile-monoxime s'est montré identique à l'oximino-alcool obtenu par Delacre (2) dans l'action de l'hydroxylamine sur la phénylbenzoïne :



Cette identité démontre que l'oximino-alcool de Delacre, dont la configuration spatiale est également restée jusqu'ici inconnue, doit posséder la même configuration que la β-benzile-monoxime, c'est-à-dire :

$$(C^6H^5)^2\text{COH-}\underset{\underset{\text{HO-N}}{\|}}{\text{C}}\text{-}C^6H^5$$

Ce procédé permet, par conséquent, d'établir, dans certains cas,

(1) Meisenheimer, *D. ch. G.*, t. **54**, p. 3206; 1921.
(2) Delacre, *Bull. Soc. Chim.*, 1895, (3), t. **13**, p. 861.

la configuration des oximino-cétones sans avoir recours à l'étude de leur transposition beckmannienne.

Nous avons trouvé d'autre part que la réduction des oximino-alcools du type :

$$(Ar)(Ar)C(OH)C(NOH)\text{-}Ar''$$

conduit normalement aux amino-alcools.

$$(Ar)(Ar)C(OH)\text{-}CH(NH^2)\text{-}Ar''$$

corps dont plusieurs représentants ont été récemment obtenus par des voies différentes par Mc Kenzie (3), ainsi que par Bettzieche (4).

Dans la présente note, nous ne décrirons que le mode opératoire et les principales propriétés de quelques oximino-alcools des différents types ci-dessus dont nous poursuivons l'étude.

Partie Expérimentale.

Action du bromure de magnésiumphényle sur l'isonitrosoacétophénone. Obtention du 1.1-diphényl-2-oximino-éthanol-1

$$(C^6H^5)^2COH\text{-}CH{=}NOH.$$

Cette réaction conduit à l'oxime de l'aldéhyde benzilique encore inconnue $(C^6H^5)^2COH\text{-}CHO$.

Dans une solution éthérée de C^6H^5MgBr, préparée avec 80 gr. de C^6H^5Br et 12 gr. de Mg, on laisse tomber, par petites portions, 15 gr. d'isonitrosoacétophénone pulvérisée (5 mol. d'organomagnésien pour 1 mol. de nitroso). La réaction est très vive; le nitroso commence par se dissoudre, mais vers la fin de l'addition, il se forme dans le fond du ballon, un précipité pâteux. Après avoir chauffé une heure au B.-M., on décompose le complexe magnésien en versant sur de la glace pilée et en acidulant avec H^2SO^4 à 10 0/0. La couche éthérée est décantée et les eaux acides sont reprises 2 fois à l'éther. Les extraits éthérés sont réunis, séchés sur SO^4Na^2 et distillés au bain-marie. Il reste une masse cristalline, mélangée d'une huile brune. On étale le produit sur des plaques poreuses qui absorbent l'huile et laissent une poudre cristalline jaune claire. Le produit est facilement soluble dans l'alcool et le benzène chaud. La solution benzénique donne par refroidissement une abondante cristallisation.

Petits cristaux incolores et brillants qui jaunissent légèrement à l'air, P. F. 121°. Rendement 16 gr. (soit 75 0/0 de la théorie). L'oximino-alcool se dissout facilement dans la soude diluée; par acidification, il se précipite aussitôt à l'état cristallisé.

Analyse. — Subst., 0gr,1873; N, 10,4 ccm. (24° et 746 mm.). — Trouvé : N 0/0 : 6,26. — Calculé pour $C^{14}H^{13}NO^2$ N 0/0, 6,16.

(3) Mc Kenzie, *Journ. ch. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 80; t. **125**, p. 844, 2105; 1926, p. 779.

(4) Bettzieche, *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1924, t. **140**, p. 273.

Action du bromure de magnésiumphényle sur la β-benzile-monoxime. (1.2.2-triphényl-1-oximino-éthanol-2) C^6H^5-C(NOH)C(OH)(C^6H^5)^2.

Dans une solution éthérée de C^6H^5MgBr, préparée avec $7^{gr},2$ de Mg et 48 gr. de C^6H^5Br, on laisse couler goutte à goutte une solution de $22^{gr},5$ de β-benzile-monoxime (P. F. 113-114°) dans 75 cc. d'éther anhydre. La réaction est très vive et il se dépose un précipité jaune. On laisse reposer trois heures, on décompose par la glace et H^2SO^4 dilué, on sèche la couche éthérée sur SO^4Na^2 et on la distille au B.-M. Il reste une huile épaisse qu'on dissout dans 50 cc. d'alcool chaud. L'oximino-alcool se dépose par refroidissement sous forme d'une poudre cristalline, légèrement jaunâtre. Rendement : 20 gr. (= 65 0/0 de théorie).

P. F. 152-153°. Le produit est très soluble dans l'alcool chaud et cristallise par refroidissement en petits cristaux incolores. P. F. 153-154°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1941$; N, 8,8 ccm. (16° et 755 mm). — Calculé pour $C^{20}H^{17}NO^2$: N 0/0, 4,84. — Trouvé : N 0/0, 5,01.

Comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, cet oximino-alcool est identique à l'*oxime de la phénylbenzoïne* C^6H^5-CO-C-(OH)(C^6H^5)^2 décrite par Delacre. Nous en avons préparé un échantillon d'après le procédé de cet auteur et nous avons constaté l'identité complète des deux produits.

Action du bromure de magnésiumphényle sur l'isonitrosophénylacétone (1.2-diphényl-1-oximino-propanol-2).

C^6H^5-C(NOH)-C(OH)(C^6H^5)(C^6H^3).

On introduit peu à peu $16^{gr},3$ d'isonitroso-phénylacétone C^6H^5-C(NOH)-CO-CH^3 pulvérisée, dans une solution de C^6H^5MgBr, préparée avec 63 gr. de C^6H^5Br et $9^{gr},6$ de Mg (4 mol. de magnésien pour 1 mol. de nitroso). La réaction est très vive et le nitroso se dissout avec une coloration jaune. Après deux heures de chauffage au B.-M., on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La couche éthérée est séchée sur Na^2SO^4 et distillée au bain-marie. Il reste une masse cristalline jaune clair, qu'on purifie par cristallisation dans le benzène chaud. On obtient ainsi de petits cristaux incolores. P. F. 120-121°. Rendement : $17^{gr},4$ (soit 71 0/0 de la théorie). Facilement soluble dans l'éther, l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique. Peu soluble dans le benzène froid et dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2011$; N/10,4 ccm. (19° et 756 mm.). — Calculé pour $C^{15}H^{15}O^2N$, N 0/0 5,81. — Trouvé : N 0/0, 6,01.

Action de l'iodure de magnésium méthyle sur la β-benzile-monoxime. (1.2-diphényl-1-oximinopropanol-2)

C^6H^5-C(NOH)-C(OH)(C^6H^5)(CH^3).

On introduit peu à peu $22^{gr},5$ de β-benzile-monoxime (P. F. 113-114°) dans une solution de CH^3MgI, préparée avec 57 gr. de CH^3I et

9gr,6 de Mg (4 mol. de magnésien pour un mol. d'oxime). La réaction est très vive et l'oxime se dissout rapidement. Après avoir laissé en contact pendant 24 heures, on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La couche éthérée laisse, après distillation au B-M., un résidu huileux qui cristallise très rapidement. On purifie le produit par cristallisation dans le benzène chaud, et on obtient de petits cristaux incolores P. F. 120-121°.

Comme nous l'avons déjà signalé ci-dessus, ce produit est identique à celui qu'on obtient par action de C^6H^5MgBr sur l'isonitrosophénylacétone.

Un mélange des deux corps n'accuse aucun abaissement du P.F. Par contre, un mélange de ce corps avec celui qui résulte de l'action de C^6H^5MgBr sur l'isonitrosoacétophénone et dont le P. F. est le même (120-121°) fond déjà vers 90-95°.

Action du bromure de magnésium-α-naphtyle sur la β-benzile-monoxime. (1.2-diphényl-1-α-naphtyl-2-oximino-éthanol-1

$(C^6H^5)(C^{10}H^7)COH-C(NOH)C^6H^5$.

On ajoute à une solution éthérée de $C^{10}H^7MgBr$, préparée avec 83 gr. de $C^{10}H^7Br$ et 9gr,6 de Mg, 22gr,6 de β-benzile-monoxime pulvérisée (4 mol. de magnésien pour 1 mol. d'oxime). La réaction est assez calme et l'oxime se dissout rapidement. Après deux heures de chauffage au B.-M., on décompose par la glace et H^2SO^4 à 10 0/0; on décante la couche éthérée, on la distille au bain-marie et on soumet le résidu à un entraînement à la vapeur. Le résidu non volatil qui forme une masse résineuse et épaisse est traité par l'éther qui dissout les produits résineux et laisse une poudre cristalline blanche qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'éther. Le produit brut est purifié par cristallisation dans l'alcool ou dans le benzène dans lesquels il est peu soluble, même à chaud., P. F. 193-194°. Le rendement varie entre 10-15 gr.

Analyse. — Subst., 0gr,2492; N, 9,8 ccm. (21° et 745 mm.). Trouvé : N 0/0, 4,25. — Calculé pour $C^{24}H^{19}NO^2$: N 0/0, 3,96.

N° 79. — Sur l'éthylidène-acétophénone (propényl-phénylcétone) et la β-méthoxybutyrophénone; par MM. Charles DUFRAISSE et Marcel DEMONTVIGNIER.

(23.3.1927.)

Deux procédés ont été décrits pour préparer l'éthylidène-acétophénone, $C^6H^5CO-CH=CH-CH^3$, celui de E. P. Kohler (1) et celui de H. Staudinger et N. Kon (2). Le premier consiste à débromurer le bromure de cette cétone $C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-CH^3$, lequel est obtenu par condensation avec le benzène du chlorure de l'acide

(1) *Am. chem. Journ.*, 1909, t. **42**, p. 375.
(2) *Lieb. Ann.*, 1911, t. **384**, p. 124.

α.β-dibromobutyrique (3). Le second consiste à déshydrater l'alcool benzoylisopropylique C^6H^5-CO-CH^2-CHOH-CH^3 préparé par condensation de l'aldéhyde acétique avec l'acétophénone. Chacun de ces deux procédés a ses avantages, mais pour l'obtention de la cétone par quantités un peu importantes ils ont certains inconvénients : la technique de Kohler, qui a pour elle l'intérêt d'être générale et de s'appliquer à toute la série des homologues, exige la préparation de plusieurs composés intermédiaires.

La méthode de Staudinger et Kon a la supériorité d'être très simple : elle n'utilise que des matières premières courantes (acétophénone et aldéhyde acétique) et les opérations sont peu nombreuses; malheureusement, elle est d'une conduite très délicate, et pour des écarts inappréciables de technique les rendements s'abaissent considérablement. C'est sans doute pour cette raison que v. Auwers (4) a donné la préférence au procédé de Kohler quand il a voulu préparer de l'éthylidène-acétophénone pure pour l'étude de ses constantes.

En cherchant à perfectionner le procédé de Staudinger et Kon, nous avons observé que l'on pouvait obtenir des réactions très régulières en modifiant la voie suivie par ces auteurs et en passant, non par l'alcool, mais un éther de cet alcool : nous avons abouti ainsi à une méthode très commode de préparation. Voici les principales observations qui nous ont guidés.

Tout d'abord, nous avons reconnu la nécessité d'augmenter beaucoup la quantité d'alcali, le catalyseur de la condensation, et, pour éviter de diminuer le titre de l'alcool méthylique au sein duquel a lieu la condensation, nous nous servons d'une solution méthylique de méthylate de sodium.

Quand, en vue d'effectuer la réaction, on mélange l'acétophénone, l'aldéhyde acétique et l'alcool méthylique, on observe déjà, avant toute addition de catalyseur, un notable échauffement (20° environ). Les réactifs mélangés deux à deux ne donnent pas d'élévation de température. D'autre part, il ne s'agit pas là d'une condensation : on retrouve, par distillation, chacun des trois corps dans son état primitif.

L'addition ultérieure de méthylate détermine un dégagement de chaleur beaucoup plus important.

A la distillation, le produit final fournit, outre une certaine quantité des réactifs inaltérés, une huile dont la température d'ébullition s'étale entre 115° et 130° sous 8-10 mm. Après plusieurs rectifications de ce liquide, on observe l'accumulation en tête d'une substance à odeur caractéristique, qui n'est autre que l'éthylidène-acétophéuone cherchée, mais la plus grande partie bout plus haut. En cherchant à extraire un produit défini de ces portions supérieures, nous avons reconnu qu'elles se décomposaient pendant les distillations, même sous pression réduite, avec forma-

(3) L'auteur a également condensé avec le benzène le chlorure de crotonyle ce qui donne d'emblée l'éthylidène-acétophénone, mais les rendements de cette réaction sont plus faibles.

(4) *D. ch. G*, 1921, t. **54**, p. 999.

tion continuelle de petites quantités d'éthylidène-acétophénone passant en tête : un réfrigérant, placé sur le trajet du dispositif d'aspiration et refroidi à — 80°, retenait de l'alcool méthylique et aussi un peu d'acétaldéhyde qui a été caractérisée par sou point d'ébullition, son odeur, la recoloration de la fuschine bisulfitée et enfin la formation d'iodoforme. D'après les produits de décomposition, il était facile de soupçonner la nature des huiles distillées : c'étaient des combinaisons d'éthylidène-acétophénone avec l'alcool méthylique et l'acétaldéhyde.

En chauffant à plus haute température, par exemple sous la pression normale, on obtient une dissociation plus rapide. Mais il est plus avantageux de se servir d'un catalyseur : le chlorure de zinc convient très bien. Sur ces données, nous avons établi une technique commode qui permet d'obtenir facilement, et avec des rendements satisfaisants, des quantités importantes de cétone éthylénique (voir la partie expérimentale).

Quelle peut être la constitution du produit qui donne naissance, par dissociation à l'éthylidène-acétophénone?

Après de nombreux fractionnements, nous avons obtenu une huile bouillant à 119-121° sous 8 mm., $D_{4}^{20} = 1,0349$, $N_{20}^{D} = 1,5168$. Bien que l'intervalle d'ébullition soit un peu fort (2 degrés), on peut considérer la purification comme satisfaisante, puisque l'effet de la rectification est limitée par la légère dissociation mentionnée plus haut (5) : ce produit n'est souillé que par quelques traces d'éthylidène-acétophénone. Nous lui attribuons la formule suivante :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)\text{-}CH^3$$

la composition est établie par la dissociation sous l'influence du chlorure de zinc, qui fournit la quantité théorique d'alcool méthylique et 86 0/0 de cétone éthylénique cristallisable. La réfraction moléculaire trouvée 52,04 est en accord suffisant avec la théorie, 51,3.

Quant à la structure elle ressort également de la réaction de dissociation, mais aussi de l'action fort curieuse du brome : quoique saturé le corps fixe, en solution sulfocarbonique, une molécule de brome sans élimination d'acide bromhydrique et donne quantitativement du dibromure d'éthylidène-acétophénone, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH^3$. De sorte que tout se passe comme si l'on avait traité par le brome la cétone éthylénique elle-même : seule, la formation d'une émulsion, due à la séparation d'alcool méthylique, prévient qu'il s'est passé autre chose qu'une addition pure et simple de brome. La formule adoptée rend bien compte de cette réaction : le brome attaque la molécule sur le CH^2, que sa position entre la fonction éther-oxyde et le groupement benzoyle rend très vulnérable, l'acide bromhydrique formé réagit aussitôt sur la fonction éther-oxyde avec libération d'alcool méthylique et formation du dérivé dibromé :

(5) D'autre part, il n'est pas avantageux pour les rectifications d'abaisser trop la pression de distillation : ainsi, sous 0mm,25, bien que la pression reste constante, nous n'obtenions pas de point d'ébullition suffisamment bien défini.

$$C^6H^5\text{-CO-CH}^2\text{-CH(OCH}^3\text{)-CH}^3 \xrightarrow{+Br^2}$$
$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-CH(OCH}^3\text{)-CH}^3 + HBr \rightarrow$$
$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-CHBr-CH}^3 + CH^3OH$$

Cette réaction est si nette qu'elle constitue un procédé de choix pour la préparation du dibromure, qui peut lui-même servir de matière première à la préparation de la cétone éthylénique suivant une seconde technique indiquée plus loin.

Reste à expliquer l'apparition d'aldéhyde acétique. Nous pensons que les portions élevées de notre huile contiennent un corps ayant la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-CO-CH}^2\text{-CH-CH}^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array}$$

ce qui en ferait un acétal mixte de l'aldéhyde acétique. Ce corps, trop instable, n'a pas été isolé et nous devons nous en tenir à une supposition. Remarquons cependant que la formule proposée rend bien compte, elle aussi, de l'action du brome.

Le dibromure d'éthylidène-acétophénone étant obtenu, comme on vient de le voir, avec des rendements satisfaisants, nous nous sommes demandé s'il ne serait pas avantageux, bien que la réaction de dissociation donne d'excellents résultats, de passer par l'intermédiaire de son dibromure pour préparer la cétone éthylénique.

Effectivement, on peut parvenir au but, en suivant la technique de Kohler (6) (action d'un iodure alcalin, puis dissociation spontanée du diiodure intermédiairement formé).

En vue d'éviter soit la perte d'une importante quantité d'iode, soit la complication d'une récupération de ce métalloïde, nous avons essayé l'enlèvement des deux atomes de brome par un métal : le zinc en milieu alcoolique ne donne que de médiocres résultats.

Au contraire, on obtient d'emblée un produit presque pur, avec la technique déjà préconisée par l'un de nous (7) pour des opérations analogues : action sur le dibromure, en présence d'acide acétique, de fer préparé par réduction au moyen de l'hydrogène.

Quelle que soit celle que nous ayons mise en œuvre nos deux techniques nous ont donné d'emblée, l'une et l'autre, de très beaux produits, ce qui nous permet de décrire l'éthylidène-acétophénone non comme une huile, mais comme un produit solide à la température ordinaire (fus. + 20-21°); nous possédons même au laboratoire un échantillon qui s'est maintenu en cristaux bien séparés depuis plusieurs années.

(6) Nous avons d'ailleurs mis en œuvre, dans son intégralité, le procédé de Kohler, afin de vérifier que les produits obtenus par chacune des deux méthodes étaient bien identiques.

(7) Ch. Dufraisse, *Ann. de Chim.*, 1922 (9), t. **17**, p. 185.

Partie Expérimentale.

Préparation de l'éther méthylique de l'alcool benzoylisopropylique (β-méthoxybutyrophénone).

On place dans un ballon de 500 cc. :

80 gr. d'acétophénone ;
200 cc. d'alcool méthylique pur 99° ;
40 gr. d'acétaldéhyde fraîchement préparée.

On néglige le dégagement de chaleur qui suit le mélange de ces 3 réactifs et l'on plonge le ballon dans un mélange réfrigérant. Après refroidissement vers — 10°, on ajoute petit à petit, en agitant vivement 64 cc. de méthylate de sodium au 1/20 (3gr,2 de sodium dans 64 cc. d'alcool méthylique pur 99°), d'abord lentement, les 1res portions causant un dégagement de chaleur intense puis rapidement pour terminer. On retire le ballon du mélange réfrigérant, et on l'abandonne pendant environ vingt heures à une température comprise entre + 5 et + 10°.

La solution colorée en rouge brun est alors acidifiée par 8gr,4 d'acide acétique glacial. On retire ensuite la majeure partie de l'alcool méthylique par distillation à la pression normale, jusqu'à cristallisation de l'acétate de soude formé dans la neutralisation. L'alcool méthylique ainsi récupéré peut être utilisé dans une opération ultérieure (ne pas l'employer pour préparer le méthylate de sodium). On traite le résidu d'évaporation par 250 cc. d'eau, ou lave avec 250 cc. d'eau l'huile qui s'est séparée, on épuise les eaux à l'éther. On sèche à part sur chlorure de calcium l'huile et la solution éthérée.

On évapore la solution éthérée, puis sur le résidu, on verse l'huile préalablement filtrée, et on rectifie le tout dans le vide de la trompe à eau. On sépare les fractions suivantes (sous 8-10 mm.) :

1° 28 gr. de produits riches en acétophénone passant de 60° à 115° ;

2° 50 gr. de produits riches en β-méthoxybutyrophénone de 115° à 130° ;

3° Et des quantités variables de produits supérieurs passant vers 150-160°, avec fumées de décomposition ;

4° Un résidu variable (ordre de grandeur 10 gr.) reste dans le ballon. Le poids total des distillats et du résidu atteint environ 100 gr.

Le produit intéressant est la 2e fraction riche en β-méthoxybutyrophénone. On peut l'utiliser tel quel pour la préparation soit de l'éthylidène-acétophénone, soit de son dibromure.

Les portions de tête riches en acétophénone peuvent être remises en réaction dans une opération ultérieure après rectification ; on récupère ainsi environ 25 gr. d'acétophénone pour les quantités initiales de réactifs précédentes.

Le rendement global d'une série de 4 opérations, les trois premières étant effectuées avec de l'acétophénone pure et la dernière avec de l'acétophénone récupérée est d'environ 56 0/0 en produit de cœur considéré comme de la β-méthoxybutyrophénone pure.

Après un nombre suffisant de rectifications, la β-méthoxybutyrophénone présente les caractères suivants : éb. 119°-121° sous 8 mm.; $D_4^{20} = 1,0349$, $N_{20}^D = 1,5168$.

Par suite d'une légère dissociation, il n'est pas possible d'obtenir un point rigoureusement fixe, et il se rassemble constamment en tête une petite quantité d'éthylidène-acétophénone. Mais la proportion de cette impureté est certainement très faible comme le montrent (voir plus loin) les réactions de bromuration et de dissociation en présence de chlorure de zinc.

Méthode de préparation de l'éthylidène-acétophénone.

Dans un ballon à distiller, muni d'un réfrigérant, d'un ballon récepteur et d'une aspiration réglable, on place 10 gr. de β-méthoxybutyrophénoue brute provenant de la rectification ci-dessus et environ 1 décigramme de chlorure de zinc récemment fondu et pulvérisé.

Après avoir réglé l'aspiration de façon à maintenir dans l'appareil une pression de 150 millimètres de mercure, on chauffe le ballon vers 150-160° pendant 1/4 d'heure. Un vif dégagement de bulles se produit sur le chlorure de zinc, qui se dissout, et il se condense de l'alcool méthylique dans le ballon récepteur. Quand la distillation est terminée, on s'assure que le poids d'alcool recueilli est voisin du poids théorique (1gr,8), puis on traite le résidu par l'eau légèrement aiguisée d'acide acétique pour éliminer le chlorure de zinc. On lave à l'eau. on épuise les eaux à l'éther et l'on sèche séparément sur chlorure de calcium l'huile et la liqueur éthérée. Les produits obtenus sont légèrement teintés en jaune.

On évapore l'éther, on joint l'huile au résidu et l'on soumet à la distillation dans le vide : il passe entre 111-112° sous 9 mm., 7gr,15 d'une huile très peu colorée, cristallisant facilement et fondant ensuite, vers + 17°. C'est l'éthylidène-acétophénone presque pure. le rendement est 86 0/0 de la quantité théorique, à partir du produit brut, considéré comme étant la β-méthoxybutyrophénone.

Le rendement global à partir de l'acétophénone est donc de 48 0/0.

On purifie l'éthylidène-acétophénone par cristallisation dans l'alcool méthylique à basse température (mélange glace et sel) (8). Après 3 cristallisations, on obtient de belles aiguilles incolores, fondant à 20-21° en donnant un liquide très peu coloré. On conserve de préférence en tube scellé, le liquide s'altérant au contact de l'air.

Préparation du dibromure d'éthylidène-acétophénone.

On traite la β-méthoxybutyrophénone brute du 1er fractionnement par un léger excès de solution sulfocarbonique de brome (100 gr. de brome dans 500 cc. de solution).

Au début de l'addition la décoloration est instantanée et se pro-

(8) Par temps chaud, on pourra avantageusement mettre en œuvre la technique de cristallisation à température définie que l'un de nous a fait connaître. [Dufraisse, *Ann. de Chim.*, 1922 (9), t. **17**, p. 160.]

duit même si l'on refroidit. Dans cette 1re phase, c'est l'éthylidène-acétophénone présente dans le mélange qui se brome Puis dans une seconde phase, la décoloration ne se produit plus qu'à une température voisine de 35°. Le liquide se trouble (libération d'alcool méthylique qui n'est pas miscible au sulfure de carbone dans ces conditions). A la fin, on a 2 couches : une couche supérieure sulfocarbonique, légèrement opalescente et incolore, uue couche inférieure rouge et visqueuse, de composition complexe : il ne se dégage que de légères fumées d'acide bromhydrique. On traite le tout par une solution aqueuse de sulfite de sodium, puis une solution de carbonate de sodium. On lave à l'eau et sèche la solution sulfocarbonique sur chlorure de calcium.

Par évaporation de cette solution (sous 15 à 20 cm. de mercure), on obtient le poids théorique (calculé en considérant la matière première comme formée de β-méthoxybutyrophénone pure) de cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool ordinaire. On ne doit concentrer les eaux-mères en vue des récupérations que sous pression réduite : l'alcool, en effet, attaque légèrement le produit. Les cristaux bruts fournissent ainsi 70 0/0 de leur poids d'α.β-dibromobutyrophénone pure fondant à 97-98° (9) et des huiles incristallisables contenant sans doute une proportion élevée de l'isomère stéréochimique. En partant d'une β-méthoxybutyrophénone purifiée, on obtient des cristaux de dibromure qui fournissent un rendement plus élevé à la purification.

Le rendement en cristaux purs à partir de l'acétophénone est donc de 40 0/0.

Deuxième méthode de préparation de l'éthylidène-acétophénone. — On place dans un ballon 10 gr. de dibromure d'éthylidène acétophénone, 5 gr. de fer réduit par l'hydrogène, 15 cc. d'alcool à 60° et 0cc,5 d'acide acétique. On agite ; au bout de quelques instants, le mélange s'échauffe notablement. On chauffe alors au reflux au bain d'huile pendant une demi-heure. On essore, lave le fer à l'alcool à 60° et traite par l'eau. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée avec une solution de bicarbonate de sodium, et on la sèche sur chlorure de calcium.

On évapore ensuite la solution éthérée, presque incolore et on rectifie le résidu sous pression réduite. Il passe de 122 à 125° sous 13mm,5, 3gr,65 d'une huile incolore se solidifiant au mélange réfrigérant et fondant alors entre + 13 et + 16°. C'est l'éthylidène-acétophénone presque pure. Un faible résidu reste dans le ballon.

Cette méthode ne peut entrer en concurrence avec la première au point de vue du rendement, mais elle est intéressante en tant qu'application d'un procédé général.

Constantes de l'éthylidène-acétophénone — Ce sont des aiguilles incolores, d'odeur aromatique, irritant la peau et les muqueuses; le produit se colore lentement en jaune au contact de l'air, mais reste inaltéré dans le vide.

(9) Il est à noter que, vraisemblablement par suite d'une faute d'impression, Kohler indique pour le point de fusion de ce corps la température 112°, déjà rectifié d'ailleurs par von Auwers qui indique 98-99°.

Fus. 20-21° (le point de fusion de l'acétophénone est très voisin. mais le mélange des deux corps est liquide et dissout les amorces de cristaux à — 2°) :

Eb. = 111-112° sous 9 mm. $D_{18} = 1,0223$
$D_{15} = 1,0250$ $N^{D}_{18} = 1,5626$
Réfraction moléculaire = 46,40 (calculé : 44,63)

N° 80. — Action de la pipéridine sur diverses cétones α-bromées-α.β-éthyléniques; par MM. Charles DUFRAISSE et Henri MOUREU.

(18.3.1927.)

Les expériences effectuées précédemment (1) ont été étendues à diverses cétones α-bromées-α.β-éthyléniques R-CO-CBr=CH-R'; nous avons recherché si la réaction de la pipéridine sur de tels composés était générale et s'il était possible d'isoler dans tous les cas une série de produits analogues à ceux obtenus par l'α-bromobenzalacétophénone.

Les composés résultant de la fixation directe de la pipéridine sur la double liaison de la cétone α-bromée-α.β-éthylénique n'ont pas été obtenus dans les cas étudiés. Il semble que, contrairement à l'α-bromopipéridinobenzylacétophénone C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5 relativement facile à isoler, les composés de ce type soient très fugaces pour les cétones qui ont été mises en œuvre ; l'action de la pipéridine est beaucoup plus rapide et le dérivé saturé très sensible à l'action des alcalis, est décomposé vraisemblablement au fur et à mesure qu'il se forme.

Les composés pipéridinés.

Le processus de la réaction de la pipéridine sur les cétones α-bromées-α.β-éthyléniques doit être analogue à celui établi précédemment pour l'α-bromobenzalacétophénone. En effet, bien que n'ayant pas isolé le terme intermédiaire de la réaction, R-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-R', nous avons pu préparer les composés qui en dérivent; suivant la cétone originelle, on obtient soit un composé éthylénique R-CO-C(NC^5H^{10})=CH-R', soit un composé dipipéridiné R-CO-C(NC^5H^{10})^2-CH^2-R' ou R-CO-CH(NC^5H^{10})-CH(NC^5H^{10})-R', analogues aux dérivés qui prennent naissance dans la réaction de Watson.

Ces mêmes composés peuvent être obtenus tout aussi bien en faisant agir la pipéridine directement sur les dibromures de cétones α-β-éthyléniques. Nous avons reconnu que le premier stade de la réaction est la formation de la cétone α-bromée-α.β-éthylénique R-CO-CBr=CH-R' par enlèvement de HBr au dibromure sous l'action alcaline de la pipéridine. [Pour l'oxyde de mésityle cette

(1) Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 457.

réaction constitue même une méthode avantageuse de préparation de l'α-bromo-oxyde de mésityle CH^3-CO-CBr=$C(CH^3)^2$]. Puis la pipéridine réagit sur le corps ainsi formé comme nous venons de l'indiquer; le composé final est donc nécessairement le même que l'on parte, soit de la cétone α-bromée-α.β-éthylénique, soit du dibromure.

a) *Les dérivés monopipéridinés.* — L'action de la pipéridine à froid sur les dérivés bromés de l'anisalacétophénone C^6H^5-CO-CH=CH-$C^6H^4OCH^3$ et de l'oxyde de mésityle CH^3-CO-CH=$C(CH^3)^2$ conduit à des composés monopipéridinés.

La pipéridinoanisalacétophénone possède des propriétés très analogues à celles de la pipéridinobenzalacétophénone étudiée précédemment (1). Comme ce dernier composé, elle s'hydrolyse à froid par les acides étendus et donne naissance à une dicétoue α, qui est ici le phénylanisylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-$C^6H^4OCH^3$ (2). La pipéridinoanisalacétophénone a donc son résidu pipéridiné fixé en α et répond à la formule C^6H^5-CO-$C(NC^5H^{10})$=CH-$C^6H^4OCH^3$.

Le pipéridino-oxyde de mésityle se formant dans des conditions identiques à celle qui conduit à l'α-pipéridinoanisalacétophénone. il paraissait naturel de lui attribuer, par analogie, la formule CH^3-CO-$C(NC^5H^{10})$=$C(CH^3)^2$, qui cadrait d'ailleurs avec les résultats de l'analyse et de la réfraction moléculaire observée. Par suite, l'hydrolyse de ce composé aurait dû conduire facilement à l'acétylisobutyryle CH^3-CO-CO-$CH(CH^3)^2$; mais les acides étendus ne l'hydrolysent que partiellement, ils donnent des sels stables. Par ébullition avec SO^4H^2 à 10 0/0, on voit apparaître au début une petite quantité de dicétoue α dont la formation cesse rapidement; en neutralisant ensuite la solution acide on retrouve une grande partie du pipéridiuo-oxyde de mésityle inaltérée.

Cette réaction semble condamner la formule que nous avions à priori attribuée au pipéridino-oxyde de mésityle; pourtant une formule différente est difficile à envisager. Nous serions plus tentés de penser que l'acide sulfurique étendu exerce sur le pipéridino-oxyde de mésityle une action isomérisante; il en résulterait la formation d'un composé isomérique, stable, non hydrolysable, de constantes physiques voisines.

Quoi qu'il en soit l'état actuel de nos expériences ne nous permet pas d'attribuer au pipéridino-oxyde de mésityle une formule définitive, mais ce point retient notre attention.

b) *Les composés dipipéridinés.* — Nous avons préparé deux composés dipipéridinés : le premier correspond à la phénylvinylcétone C^6H^5-CO-CH=CH^2; l'autre dérive de l'éthylidène-acétophénone C^6H^5-CO-CH=CH-CH^3.

La dipipéridinométhylacétophénone s'hydrolyse complètement par une ébullition de quelques minutes avec SO^4H^2 à 10 0/0 et conduit avec un excellent rendement à l'acétylbenzoyle C^6H^5-CO-CO-CH^3; on peut rendre compte d'une manière simple de cette

(2) Th. MALKIN et R. ROBINSON, *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 374.

réaction par le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5\text{-}CO\text{—}C\text{—}CH^3 & \longrightarrow & C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^3 + 2C^5H^{10}NH \\ \begin{array}{cc} \boxed{\begin{array}{c} C^5H^{10}N \\ H \end{array}} & \boxed{\begin{array}{c} NC^5H^{10} \\ H \end{array}} \\ \multicolumn{2}{c}{O} \end{array} & & \end{array}$$

Il implique pour ce composé la constitution d'une α α-dipipéridinométhylacétophénone. La formation d'un tel composé s'explique par les réactions ci-dessous :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH^2 \xrightarrow{C^5H^{10}NH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^3$$

$$\xrightarrow[-HBr]{2C^5H^{10}NH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})^2\text{-}CH^3 + C^5H^{10}NH,HBr$$

L'obtention de ce composé dipipéridiné confirme donc l'hypothèse de la fixation préalable d'une molécule de pipéridine sur la double liaison de la cétone α-bromée α.β-éthylénique avec formation intermédiaire d'un composé porteur de brome et de pipéridine C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^3.

Le corps homologue, la dipipéridinoéthylacétophénone, prend naissance dans des conditions analogues. On pouvait donc s'attendre à des propriétés voisines ; il n'en est rien. Soumis à l'action des acides étendus à chaud, la dipipéridinoéthylacétophénone ne donne naissance qu'à une petite quantité de propionylbenzoyle C^6H^5-CO-CO-CH^2-CH^3 ; la réaction prédominante est une scission de la molécule qui conduit à de l'aldéhyde acétique, de la pipérididine et à une aminocétone, l'ω-pipéridinoacétophénone C^6H^5-CO-$CH^2NC^5H^{10}$.

Rapprochons ces résultats des faits observés dans l'étude de la dipipéridinobenzylacétophénone (corps B) (1) : l'hydrolyse de ce composé fournissait d'une part, une petite quantité de dicétone α correspondante, le phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5, d'autre part, de l'aldéhyde benzoïque, de la pipéridine et la même aminocétone C^6H^5-CO-$CH^2NC^5H^{10}$.

Ainsi, des composés dipipéridinés formés à partir de corps analogues, suivant le même processus, et devant par suite répondre à une même constitution, réagissent différemment sous l'influence des mêmes agents d'hydrolyse : il y a hydrolyse ou scission.

On peut donc se demander si ces composés ne répondent pas à des formules de structure différentes : les uns, ceux qui s'hydrolysent en α dicétone (exemple dipipéridinométhylacétophénone) possèderaient le groupement -CO-C(NC^5H^{10})^2CH^2- ; les autres, ceux qui se scindent, auraient leurs résidus pipéridinés fixés sur deux atomes de carbone voisins ; une constitution telle que la suivante -CO-CH(NC^5H^{10})-CH(NC^5H^{10})- permettrait en effet d'expliquer d'une

manière simple la réaction observée pour la dipipéridinoéthylacétophénone :

$$
\begin{array}{l|lll}
\text{H}- & \text{OH} & & \\
C^6H^5\text{-CO-CH}— & —\text{C}\;\text{H}—CH^3 & \rightarrow & C^6H^5\text{-CO-CH}^2NC^5H^{10} \\
\quad NC^5H^{10} & NC^5H^{10} & & + CH^3\text{-CHO} + C^5H^{10}NH
\end{array}
$$

Mais deux des composés dipipéridinés donnent simultanément, quoique dans des proportions fort différentes, les deux réactions d'hydrolyse et de scission. Il faudrait alors admettre que chacun d'eux est formé d'un mélange des deux isomères envisagés. Nous ne le pensons pas, attendu que ces corps sont cristallisés et présentent par conséquent toutes garanties de pureté. Il ne serait donc pas impossible qu'un même dérivé dipipéridiné puisse réagir par hydrolyse de deux manières différentes, l'une ou l'autre des deux réactions devenant prépondérante suivant la nature du corps envisagé. Nos trois composés diaminés auraient ainsi des constitutions analogues, ce qui serait en accord avec l'analogie de leurs modes de formation. Mais alors les réactions d'hydrolyse ne sauraient nous permettre de choisir entre les deux formules envisagées ci-dessus, aucune d'elles ne se prêtant bien à interpréter à la fois la formation d'α dicétone et la coupure de la molécule.

c) Avec l'α-bromoéthylidèneacétone, $CH^3\text{-CO-CBr=CH-CH}^3$, s'est trouvé réalisé en quelque sorte l'intermédiaire entre les divers résultats précédents : l'action de la pipéridine conduit non à un dérivé monopipéridiné pur (comme avec l'oxyde de mésityle) mais à un mélange, ainsi qu'en témoigne l'étalement de l'intervalle d'ébullition. Par hydrolyse, on a obtenu surtout de l'α-dicétone $CH^3\text{-CO-CO-CH}^2\text{-CH}^3$, mais on a eu également une coupure (comme avec les corps dipipéridinés) avec formation de pipéridinoacétone $CH^3\text{-CO-CH}^2NC^5H^{10}$.

Action des amines sur l'α-bromobenzalacétophénone. — Quelques essais ont été effectués dans le but de rechercher si la réaction de la pipéridine s'étendait à d'autres amines.

L'ammoniaque réagit lentement sur l'α-bromobenzalacétophénone (3) et les produits qui en résultent sont assez complexes ; le dérivé aminé obtenu par Watson au cours de cette réaction n'a pas la constitution d'une β-aminobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-CO-CH=C}$ $(NH^2)\text{-}C^6H^5$; par hydrolyse ce composé donne le phénylbenzylglyoxal $C^6H^5\text{-CO-CO-CH}^2\text{-}C^6H^5$ ce qui oblige à rejeter la formule admise par cet auteur et rend vraisemblable celle d'une α-aminobenzalacétophénone $C^6H^5\text{-CO-C}(NH^2)\text{=CH-}C^6H^5$.

Enfin, d'après quelques essais sommaires, d'autres amines telles que la diéthylamine et la benzylamine paraissent devoir conduire à des résultats analogues à ceux qui ont été précédemment décrits ; les études se poursuivent.

(3) E. R. Watson, *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1323.

Partie expérimentale.

1° *L'α-pipéridinoanisalacétophénone*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}) = CH\text{-}C^6H^4OCH^3.$$

Nous avons obtenu ce composé en faisant réagir la pipéridine sur l'α-bromoanisalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$. La préparation de ce dernier corps a été effectuée en suivant les indications données par Pond et Schoffstall (1). Nous ne donnerons que les modifications apportées aux techniques de ces savants.

La préparation du dibromure a été effectuée en solution chloroformique. Le rendement est de 90 0/0. Le dibromure se décompose par chauffage au bain d'acide ce qui nécessite la prise du point de fusion instantanée qui est de 145° (Pond et Schoffstall 139-140°). Par action de l'alcool en présence d'acétate de potasse, on obtient facilement l'α-bromo-β-éthoxyanisylacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}C^6H^4OCH^3$. La réaction est quantitative.

Préparation de l'α-bromanisalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^4OCH^3$. — Sous l'influence de la chaleur, l'α-bromo-β-éthoxyanisylacétophénone perd une molécule d'alcool et se transforme en α-bromoanisalacétophénone. Il est préférable de catalyser cette décomposition : c'est le bisulfate de potassium qui donne les meilleurs résultats. Voici la technique modifiée : dans un ballon à distiller on introduit 50 gr. de corps éthoxylé et 0gr,5 (1 0/0) de bisulfate de potasse ; on porte le bain d'huile à la température de 160-170° ; l'alcool enlevé au produit distille peu à peu ; on continue le chauffage jusqu'à obtention de 4gr,5 d'alcool (théorie 6gr,3), ce qui nécessite environ 3/4 d'heure. Puis on introduit une rentrée d'air dans la masse fondue et on chasse au vide de la trompe les dernières traces d'alcool. On verse ensuite le produit en surfusion dans un mortier ; par amorçage il y a prise en masse complète. L'α-bromanisalacétophénone est alors reprise à l'éther et lavée à l'eau afin d'éliminer la petite quantité de bisulfate de potasse. Le rendement est de 95 0/0. On purifie l'α-bromanisalacétophénone par cristallisation dans l'alcool (F. 94°). Afin de récupérer le produit qui se trouve dans les eaux-mères de cristallisation, et effectuer en même temps la séparation des huiles qui le souillent, on concentre ces eaux-mères et on distille l'α-bromanisalacétophénone dans le vide. Celle-ci, passe presque pure à 225-230 sous 4 mm. sans décomposition.

Action de la pipéridine sur l'α-bromanisalacétophénone. Préparation de l'α-pipéridinoanisalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$. — Le composé saturé résultant de la fixation directe de la pipéridine sur l'α-bromanisalacétophénone n'a pas été isolé. Par analogie avec le cas de l'α-bromobenzalacétophénone nous admettons que le processus de la réaction est le suivant :

(1) F. J. Pond et A. S. Shoffstall, *Am. Soc.*, 1900, t. **22**, p. 667.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^4OCH^3 \xrightarrow{C^5H^{10}NH}$$

$$\rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr(NC^5H^{10})\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4OCH^3 \xrightarrow[-\,HBr]{C^5H^{10}NH}$$

$$\rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10}){=}CH\text{-}C^6H^4OCH^3 + C^5H^{10}NH,HBr$$

20 gr. d'α-bromanisalacétophénone (1 mol.) sont mis en suspension dans 40 cc. d'alcool absolu; puis on ajoute, à froid, 10gr,8 (2 mol.) de pipéridine. L'α-bromanisalacétophénone se dissout rapidement et la solution alcoolique devient rouge intense. On abandonne quelques heures à la température du laboratoire et une nuit à la glacière. L'α-pipéridinoanisalacétophénone cristallise abondamment; on l'essore, la lave et la fait cristalliser dans l'alcool. Le rendement en corps pur est voisin de 70 0/0.

Analyses : Dosage d'azote. — $C^{21}H^{23}O^2N = 321,19$. — 1° Substance, 0gr,5076; volume d'azote, 19cc,4 à 17°,1; pression, 766mm,2 à 19°,4. — Azote trouvé, 4,43 0/0. 2° Substance, 0gr,5056; volume d'azote, 19 cc. à 16°,2; pression, 771mm,2 à 17°,8. — Azote trouvé, 4,40 0/0. — Calculé, 4,36 0/0.

L'α-pipéridinoanisalacétophénone est un corps cristallisé en tablettes prismatiques rouge orangé fondant au bain d'acide à 75°,5 à 76°,5 et au bloc Maquenne à 79° ce qui dénote une décomposition partielle par chauffage lent; il est altérable à l'air et doit être conservé en tube scellé. Stable en milieu alcalin, l'α-pipéridinoanisalacétophénone est très sensible à l'action des acides étendus qui l'hydrolysent, même à froid, en donnant naissance au phénylanisylglyoxal $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^4OCH^3$ (2). (Fusion instantanée 70°).

2° *Le pipéridino-oxyde de mésityle.*

Nous avons préparé ce composé par action de la pipéridine, soit sur l'α-bromo-oxyde de mésityle $CH^3\text{-}CO\text{-}CBr{=}C(CH^3)^2$, soit sur le dibromure d'oxyde de mésityle $CH^3\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CBr(CH^3)^2$.

Préparation de l'α-bromo-oxyde de mésityle $CH^3\text{-}CO\text{-}CBr{=}C(CH^3)^2$. — Nous avons d'abord reproduit la technique de Pauly et Lieck (5) en y apportant quelques modifications : l'addition de brome à l'oxyde de mésityle est effectuée vers — 5° en présence de chloroforme. Le dibromure ainsi formé étant instable, le solvant est chassé dans le vide à froid. Puis on dilue dans l'alcool et on ajoute très lentement et en agitant vigoureusement la potasse alcoolique étendue, en quantité calculée; la température doit être maintenue vers — 10°; dès que la réaction est nettement alcaline on étend d'eau et on reprend à l'éther. La purification de l'oxyde de mésityle α-bromé nécessite plusieurs rectifications et le rendement ne dépasse pas 40 0/0.

Voici, au contraire, une méthode avantageuse de préparation de l'α-bromo-oxyde de mésityle; elle a été inspirée par nos expériences (décrites plus loin) sur l'action de la pipéridine sur les dérivés bromés de l'oxyde de mésityle.

(5) Pauly et Lieck, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 501.

Elle consiste à remplacer la potasse par la pipéridine.

5 gr. d'oxyde de mésityle (1 mol.) sont dilués dans 10 cc. d'éther anhydre ; on ajoute rapidement $8^{gr},1$ (1 mol.) de brome en solution dans 20 cc. d'éther anhydre (solution faite extemporanément) en maintenant le tout dans un mélange réfrigérant glace et sel. Sur le dibromure ainsi formé on ajoute peu à peu, en refroidissant toujours énergiquement, 15 gr. de pipéridine (3 mol.) diluées dans 20 cc. d'éther anhydre. Il se produit une abondante précipitation de bromhydrate de pipéridine ; après l'addition de pipéridine on laisse la réaction se poursuivre pendant quelques minutes à la température du laboratoire ; on lave ensuite la solution éthérée, d'abord à l'eau, puis avec de l'acide sulfurique à 10 0/0, afin d'éliminer la pipéridine en excès ainsi qu'une petite quantité de pipéridino-oxyde de mésityle qui a pris naissance au cours de la réaction (voir plus loin). Enfin après évaporation de l'éther, on distille dans le vide. l'α-bromo-oxyde de mésityle passe pur d'emblée à 61-61°,5 sous 14 mm. Le rendement dépasse 70 0/0 de la théorie.

Analyse : dosage de brome (Méthode Charpentier-Volhard après attaque de 1/2 heure à la potasse alcoolique). — C^6H^9OBr = 177. — Substance, $0^{gr},1940$; $19^{cc},96$ NO^3Ag $n/10$. — Virage pour sulfocyanure, $9^{cc},03$ $n/10$. — AgBr, $10^{cc},93$ $n/10$. — Brome trouvé, 45,1 0/0. — Calculé 45,2 0/0.

L'α-bromo-oxyde de mésityle (6) est un liquide incolore d'indice $n_{18,3}^{D}$ = 1,4962, noircissant assez rapidement même quand on le conserve en tube scellé. Il est très sensible à l'action des alcalis : l'action de la pipéridine le transforme en α-pipéridino-oxyde de mésityle.

Méthode de préparation du pipéridino-oxyde de mésityle.

a) *A partir de l'α-bromo-oxyde de mésityle.* — $3^{gr},8$ (1 mol.) d'α-bromo-oxyde de mésityle sont dilués dans 7 cc. d'éther anhydre ; on ajoute $5^{g},5$ (3 mol.) de pipéridine dilués dans 7 cc. d'éther anhydre. Le mélange s'échauffe et le bromhydrate de pipéridine commence aussitôt à cristalliser. On abandonne pendant environ 36 heures à la température du laboratoire ; puis on lave à l'eau ; le dérivé pipéridiné est ensuite extrait de sa solution éthérée à l'aide de SO^4H^2 au 1/10 et reprécipité par de la potasse étendue ; on le reprend à l'éther et on le distille dans le vide ; on obtient $3^{gr},2$ de pipéridino-oxyde de mésityle pur bouillant à 105-106° sous $14^{mm},5$. Le rendement est de 82 0/0, soit 57 0/0 à partir de l'oxyde de mésityle.

b) *A partir du dibromure* CH^3-CO-CHBr-CBr$(CH^3)^2$. — L'action prolongée de la pipéridine sur le dibromure d'oxyde de mésityle conduit également à l'α-pipéridino-oxyde de mésityle. Les conditions pratiques de cette préparation sont les mêmes que celles que nous avons décrites pour la préparation de l'α-bromo-oxyde de mésityle par l'action de la pipéridine sur le dibromure ; seule diffère

(6) J. Doeuvre, *Bull. Soc. chim.* 1926 (4), t. 39, p. 1599, donne pour ce composé les constantes suivantes : Eb. : 70° sous 18 mm ; $n_{12,5}^{D}$ = 1,4982.

la durée du contact des 2 réactifs qui doit être prolongée pendant 36 heures environ. Le rendement en pipéridino-oxyde de mésityle, calculé à partir de l'oxyde de mésityle est de 65 0/0 alors que par isolement préalable du bromo-oxyde de mésityle (réaction précédente) il n'est que de 57 0/0. Il est donc plus avantageux, tant au point de vue du rendement que de la simplicité des opérations, de préparer l'α-pipéridino-oxyde de mésityle à partir du dibromure d'oxyde de mésityle que de son dérivé α-bromé-éthylénique.

Propriétés du pipéridino-oxyde de mésityle. — Ce composé possède les constantes suivantes : E = 101° sous 10 mm. $n^D_{22} = 1,4740$. $d^{19,5}_4 = 0,9395$ $d^{24,5}_4 = 0,9355$ d'où $d^{22}_4 = 0,9375$. R_M observée = 54,31. R_M calculée = 53,93 pour l'une des formules possibles, par exemple, CH^3-CO-C(NC^5H^{10})=C(CH^3)^2.

Analyses : dosage d'azote. — $C^{11}H^{19}ON = 181,16$. — 1° Substance 0gr,3162; volume d'azote 21cc,8 à 16°; pression, 760 mm. à 18°,2. — Azote trouvé, 7,97 0/0. 2° Substance, 0gr,3618; volume d'azote, 25cc,3 à 16°,7; pression, 756mm,1 à 18°. — Azote trouvé, 8,02 0/0. — Calculé, 7,73 0/0.

Le pipéridino-oxyde de mésityle est un liquide incolore, se colorant rapidement en jaune, même lorsqu'on le conserve en tube scellé; son odeur rappelle celle de la pipéridine; il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides à froid; les alcalis le reprécipitent inaltéré de ses solutions acides.

L'acide sulfurique donne avec ce composé un sel cristallisé : on évapore à froid dans le vide une solution de 1 molécule de pipéridino-oxyde de mésityle dans 1 molécule d'acide sulfurique *n*. Le résidu cristallisé blanc est très soluble dans l'eau et dans l'alcool : par cristallisation dans l'acétone il donne un composé fondant à 82-84°. La formule de ce corps semble correspondre à un sel acide ayant retenu 1 molécule d'acétone de cristallisation.

Analyse : Titrage acidimétrique (indicateur phtaléine) — [CH^3CO-C(NC^5H^{10})=C(CH^3)^2],SO^4H^2, CH^3-CO-CH^3 = $C^{14}H^{27}O^6NS = 337,3$. — Substance, 0,1784. — Virage observé, 10cc,03 *n*/10. — Calculé, 10,57 *n*/10.

Hydrolyse du pipéridino-oxyde de mésityle. — Dans un ballon à distiller on introduit 2gr,9 de pipéridino-oxyde de mésityle (Eb. = 105-106° sous 13 mm.; $n^D_{21,5} = 1,4718$) que l'on dissout dans un excès de SO^4H^2 à 10 0/0; la solution est portée à l'ébullition; au début, il y a entraînement par la vapeur d'eau d'une petite quantité d'huile jaune; au bout d'1/4 d'heure de chauffage on neutralise par KOH étendue; après épuisement à l'éther on distille dans le vide; on recueille 1gr,9 de produit distillant à 104°,5 sous 13 mm. et possédant l'indice $n^D_{21,8} = 1,4740$; c'est donc la majeure partie du pipéridino-oxyde de mésityle qui n'a pas été hydrolysé. Traité de nouveau par SO^4H^2, ce composé ne donne plus de dicétone; ceci indique qu'il y avait deux produits dans le corps initial : l'un hydrolysable, l'autre pas, ou bien qu'il y a eu isomérisation.

Nous avons recueilli l'huile jaune entraînée par la vapeur d'eau; elle donne une osazone fondant au bloc Maquenne à 117-118°, c'est de l'acétylisobutyryle CH^3-CO-CO-CH(CH^3)^2.

3° *La dipipéridinométhylacétophénone.*

Ce composé résulte de l'action de la pipéridine sur le dibromure de phénylvinylcétone (7).

5 gr. de dibromure de phénylvinylcétone sont mis en suspension dans une douzaine de centimètres cubes d'alcool absolu; on ajoute d'un seul coup en refroidissant dans l'eau glacée, 6 gr. de pipéridine (4 mol.) dissous dans 12 cc. d'alcool absolu. La solution jaunit fortement, il se produit un échauffement notable, et le dibromure se dissout complètement. Au bout de quelques instants il y a prise en masse; on laisse la réaction se poursuivre dix minutes environ; puis on précipite par l'eau et on reprend à l'éther; par évaporation du solvant dans le vide le produit dipipéridiné cristallise, on le purifie par des lavages à froid avec l'alcool méthylique. Le rendement dépasse 90 0/0. La même préparation peut être effectuée en employant comme dissolvant l'éther anhydre au lieu de l'alcool absolu.

Analyses : Dosage d'azote. — $C^{19}H^{28}ON^{2}$ = 300,24. — 1° Substance, $0^{gr},2950$; volume d'azote, 24 cc. à 19°; pression, $762^{mm},5$ à 22°. — Azote trouvé, 9,30 0/0. 2° Substance $0^{gr},3198$; volume d'azote, $26^{cc},1$ à 20°; pression, 763,8 à 22°. — Azote trouvé, 9,30 0/0. — Calculé, 9,33 0/0.

La dipipéridinométhylacétophénone est un corps cristallisé, coloré en jaune pâle; il fond au bain d'acide à 71-73°, au bloc Maquenne à 73°; il est insoluble dans l'eau et soluble à froid dans les acides étendus.

Par un chauffage de quelques minutes avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 la dipipéridinométhylacétophénone s'hydrolyse complètement et conduit avec un excellent rendement, à l'acétylbenzoyle C^6H^5-CO-CO-CH^3.

4° *La dipipéridinoéthylacétophénone.*

L'action de la pipéridine sur le dibromure d'éthylidèneacétophénone (8) C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-CH^3 conduit à la dipipéridinoéthylacétophénone.

2 gr. de dibromure (1 mol.) sont mis en suspension dans 5 cc. d'alcool à 96°; ou ajoute d'un seul coup, en refroidissant, $2^{gr},5$ (4 mol.) de pipéridine dissous dans 5 cc. d'alcool; le dibromure se dissout, la solution jaunit et s'échauffe, puis il y a prise en masse. le corps dipipéridiné, qui semble s'altérer rapidement en présence d'un excès de pipéridine est essoré puis purifié par des lavages à froid à l'alcool méthylique. Dans les liqueurs alcooliques mères, qui brunissent à l'air, on peut récupérer une certaine quantité de corps dipipéridiné en le précipitant rapidement par l'eau, puis en l'essorant et le lavant à l'alcool méthylique. Le rendement est d'environ 65 0/0.

(7) Le dibromure de phénylvinylcétone a été préparé par l'excellente méthode E. P. Kohler, *Am. Chem. Journ.*, 1909, t. **42**, p. 375-401.

(8) Ce corps a été préparé par la méthode décrite par l'un de nous: voir Ch. Dufraisse et M. Demontvignier, *Bull.* 1927, (4), t. **41**, p. 843.

Analyses : dosage d'azote. — $C^{20}H^{30}ON^2$=314,25. — 1° Substance, 0gr,4750, volume d'azote, 38cc,1 à 21° ; pression, 756 mm. à 21°. — Azote trouvé, 9,01 0/0. 2° Substance, 0gr,2980 ; volume d'azote, 23cc,9 à 21°,8 ; pression, 754mm,4 à 20°,9. — Azote trouvé, 8,95 0/0. — Calculé, 8,91 0/0.

La dipipéridinoéthylacétophénone est un corps peu coloré en jaune, cristallisé en longues aiguilles touffues, fondant au bain d'acide à 113°,5-114°,5, insoluble dans l'eau et soluble dans les acides étendus.

Hydrolyse de la pipéridinoéthylacétophénone. Préparation de l'ω-pipéridino-acétophénone C^6H^5-CO-CH^2-NC^5H^{10}. — L'acide sulfurique étendu agissant sur la dipipéridinoéthylacétophénone donne les deux réactions suivantes : 1° Il se forme du propionylbenzoyle C^6H^5-CO-CO-CH^2-CH^3, en petite quantité ; 2° Il se produit surtout une scission de la molécule du produit dipipéridiné conduisant à de l'aldéhyde acétique, de la pipéridine et de l'ω-pipéridinoacétophénone C^6H^5-CO-CH^2-NC^5H^{10}.

Dans un ballon à distiller on introduit 9 gr. de dipipéridinoéthylacétophénone que l'on dissout dans un excès de SO^4H^2 à 10 0/0, et l'on porte la solution à l'ébullition pendant 1/4 d'heure ; il y a entraînement par la vapeur d'eau d'une petite quantité d'huile jaune qui est du propionylbenzoyle C^6H^5-CO-CO-C^2H^5 ; l'eau entraînée présente l'odeur caractéristique de l'aldéhyde acétique. Puis on refroidit la solution sulfurique et on la neutralise par de la soude étendue. Il précipite une huile que l'on extrait à l'éther et qu'on distille dans le vide après évaporation du solvant. L'ω-pipéridinoacétophénone passe pure à la première distillation. Le rendement est de 80 0/0. Nous avons décrit précédemment les propriétés de ce corps (1). Rappelons que c'est une huile jaune, bouillant à 161-163° sous 12 mm., altérable à l'air.

5° *Action de la pipéridine sur l'α-bromoéthylidèneacétone.*

Préparation de l'α-bromoéthylidèneacétone CH^3-CO-CBr=CH-CH^3. — Ce corps se prépare par action de la potasse alcoolique sur le dibromure d'éthylidène-acétone, comme le signale Pauly, dans un mémoire très court (9) dans lequel aucun détail opératoire n'est indiqué. Nous avons donc repris l'étude de cette réaction. L'addition de potasse constitue la partie délicate de l'opération : quelles que soient les précautions prises, on n'empêche pas la cétone α-bromée éthylénique formée d'être en partie attaquée par l'alcali, et le composé, obtenu après plusieurs rectifications présente à l'analyse un déficit en brome de 4 à 5 0/0.

Voici la technique qui donne les meilleurs résultats :

23 gr d'éthylidène-acétone (1 mol.) sont dissous dans 30 cc. de chloroforme ; on fait tomber, entre — 10 et — 5°, 44 gr. de brome dissous dans 130 cc. de chloroforme en agitant constamment ; vers la fin d'addition de brome, il se dégage d'assez abondantes fumées de HBr car le dibromure formé est instable. Le solvant est ensuite chassé à froid dans le vide. Le dibromure est alors dilué dans 50 cc. d'alcool à 96°. On refroidit à — 15° et, en agitant vigoureusement à

(9) PAULY et V. BERG, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2092.

l'aide d'un agitateur mécanique à palettes, on laisse tomber goutte à goutte 120 cc. de solution de potasse à 15 0/0 (cette quantité correspond à un peu plus de 1 molécule de KOH). Il se forme une bouillie blanchâtre de KBr; on suit la réaction au tournesol; la fin de la réaction est d'ailleurs marquée par un brusque brunissement; on neutralise aussitôt l'excès de potasse par de l'acide acétique dilué; puis on lave à l'eau, on reprend par l'éther et on sèche sur $CaCl^2$. Après évaporation du solvant, on fractionne dans le vide; la première rectification permet de séparer le produit monobromé, des goudrons. L'intervalle d'ébullition s'étale entre 60° et 80° sous 12 mm. Après plusieurs rectifications on obtient 19gr,55 d'un liquide blanc, noircissant rapidement même en tube scellé, bouillant 62°,5-63°,5 sous 11 mm. Le rendement est de 44 0/0.

Analyse : dosage de brome. — Méthode cyanoargentimétrique de Denigès, après attaque de 1/2 heure par ébullition avec de la potasse alcoolique à 80 0/0. — $C^6H^7OBr = 163$. — Substance, 0gr,1856: AgBr 10cc,96 *n*/10. — Brome trouvé, 47,2 0/0. — Calculé, 49,04 0/0.

Action de la pipéridine sur l'α-bromoéthylidène-acétone. — On dissout 6gr,15 d'α-bromoéthylidène-acétone (1 mol.) dans 25 cc d'éther anhydre puis on ajoute par petites portions 9gr,6 de pipéridine (3 mol.) en solution dans 25 cc. d'éther anhydre. Il se produit rapidement une abondante précipitation de bromhydrate de pipéridine. On abandonne 48 heures à la glacière; puis on lave à l'eau à plusieurs reprises la solution éthérée de manière à éliminer la totalité du bromhydrate de pipéridine; on sèche et on distille dans le vide. Après 2 rectifications on obtient un liquide incolore distillant sans point fixe entre 80° et 120° sous 12 mm. Il semble donc qu'il se soit formé dans cette réaction un mélange de produits pipéridinés. Nous nous sommes bornés à étudier l'hydrolyse du mélange.

Le produit d'ensemble est traité par de l'acide sulfurique à 10 0/0. Par chauffage la liqueur se trouble et le ballon se remplit bientôt de vapeurs jaune verdâtre qui se condensent sous forme d'un liquide entraînable à la vapeur d'eau, que l'on sépare. Ce corps bout à 110-112° et donne une osazone fondant au bloc à 173-17.; c'est de l'acétylpropionyle CH^3-CO-CO-C^2H^5.

Après élimination de la dicétone on neutralise la solution sulfurique par un alcali; il précipite une huile qui après extraction à l'éther, bout à 85-87° sous 15 mm. Ce composé n'est autre que la pipéridinoacétone CH^3 CO-CH^2-NC^5H^{10} : liquide blanc d'indice $n_D^{28} = 1,469$, se colorant assez rapidement en jaune: son iodométhylate fond à 127-128° au bain d'acide. La pipéridinoacétone a été préparée aussi par action directe de la pipéridine sur la chloracétone (10) et identifiée à l'aminocétone issue de la réaction précédente par le point de fusion du mélange des iodométhylates.

6° *Action de l'ammoniac sur l'α-bromobenzalacétophénone.*

Elle conduit à un composé auquel Watson (3) qui, le premier, a étudié cette réaction, attribue la constitution d'une β-aminobenzal-

(10) R. Stoermer et O. Burkert, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1250.

acétophénone C^6H^5-CO-CH=C(NH^2)-C^6H^5. Mais l'hydrolyse de ce produit donne le phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5 ce qui oblige à rejeter la formule de Watson et rend vraisemblable celle d'une α-aminobenzalacétophenone C^6H^5-CO-C(NH^2)=CH-C^6H^5.

La réaction de préparation de l'α-aminobenzalacétophénone donne naissance en petite quantité à un composé (Fusion instantanée 203°) porteur d'azote et contenant 17,4 0/0 de brome : ce n'est pas, comme on pourrait le supposer tout d'abord, l'α-bromoaminobenzylacétophénone C^6H^5-CO-CBr(NH^2)-CH^2-C^6H^5 le composé répondant à cette constitution titrerait, en effet, 26,3 0/0 de brome. L'étude de ce corps n'a pas été poursuivie.

Préparation de l'α-aminobenzalacétophénone C^6H^5-CO-C(NH^2)=CH-C^6H^5. — On dissout 20 gr. d'α-bromobenzalacétophénone (1 mol.) dans 40 cc. d'alcool à 96°; puis on ajoute d'un seul coup 67 cc. de solution ammoniacale alcoolique (ceci représente dans l'expérience ci-dessus 1^{gr},75 d'ammoniaque; soit 1,5 mol.). On abandonne la solution à elle-même à la température du laboratoire. Au bout de deux jours un composé commence à précipiter; on l'essore huit jours après le début de la réaction. Il est constitué par un mélange de corps bromé, d'α-aminobenzalacétophénone et de NH^4Br que l'on élimine par lavage à l'eau, l'α-aminobenzalacétophénone est extrait par lavage à l'éther dans lequel le corps bromé est très peu soluble.

La solution alcoolique mère contient la majeure partie de l'α-aminobenzalacétophénone; on la précipite par l'eau et l'on reprend par l'éther. L'α-aminobenzalacétophénone est extraite de la solution éthérée par HCl au 1/10 à froid, avec lequel elle donne un sel, et reprécipitée par un alcali. Le rendement en α-aminobenzalacétophénone est d'environ 40 0/0.

C'est un corps légèrement coloré en jaune, très soluble dans la plupart des solvants organiques, fondant au bain d'acide à 95-97°. Avec les hydracides il donne des sels stables, cristallisés.

Sel chlorhydrique. — 1 gr. de corps aminé est chauffé pendant environ 5 minutes avec 15 cc. d'HCl au 1/5 en volume; il y a dissolution complète; on filtre la solution dans un entonnoir à filtration chaude; par refroidissement le sel chlorhydrique cristallise. Son point de fusion instantanée est 184°.

Analyse : dosage de Cl. — Après attaque de 3/4 d'heure à la potasse alcoolique nous avons titré le chlore par la méthode cyanoargentimétrique de Denigès. — [C^6H^5-CO-C(NH^2)=CH-C^6H^5]2 HCl = $C^{15}H^{15}ONCl^2$ = 296. — Substance, 0^{gr},1111; AgCl 7^{cc},45 $n/10$. — Cl trouvé, 23,78 0/0. — Calculé, 23,96 0/0.

Sel bromhydrique. — On chauffe 1 gr. de corps aminé, pendant 10 minutes au bain-marie, avec une solution de 2 cc. d'HBr concentré dans 8 cc. d'eau. Le bromhydrate étant peu soluble, il ne se produit pas de dissolution. On essore le produit formé qu'on lave à l'eau et à l'éther. Le sel bromhydrique fond à 189° au bloc Maquenne.

Hydrolyse de l'α-aminobenzalacétophénone. — Par chauffage suffisamment prolongé avec un acide étendu, le composé aminé s'hydrolyse et donne naissance au phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5.

1 molécule de corps aminé est chauffée avec un excès d'HCl étendu à reflux pendant une heure; il y a d'abord dissolution, puis peu à peu formation d'une huile jaune; après refroidissement on reprend à l'éther; le phénylbenzylglyoxal formé est extrait de sa solution éthérée par de la potasse étendue (11) reprécipité de sa solution alcaline par un acide. Le phénylbenzylglyoxal a été caractérisé par la coloration brune intense qu'il donne avec $FeCl^3$ et par le point de fusion de son sel d'antimoine.

Paris, Collège de France.
Laboratoire de Recherches de Chimie organique.

N° 81. — L'hydrogénation de la dibenzalacétone et de la dibenzylacétone; par MM. W. IPATIEF et ORLOFF.

(4.4.1927.)

M. Ipatief a démontré, en 1912 (1), que la méthode d'hydrogénation sous pression et avec agitation, élaborée par lui-même, peut être appliquée aux composés très subtils, comme les aldéhydes, les acétones, les alcools et les dicétones. Dans le groupe des cétones on n'a étudié que les cétones acycliques. Il est intéressant de voir comment se produit l'hydrogénation sous pression avec les cétones aromatiques.

L'auteur a choisi la dibenzalacétone, parce qu'elle est facile à obtenir et parce qu'elle constitue une cétone typique dans le groupe des composés considérés.

Borsche (2), Paal (3), et Borsche et Wollemann (4) ont étudié l'hydrogénation sous pression normale de la dibenzalacétone en présence du paladium colloïdal. Ces auteurs ont employé le benzène et l'alcool comme dissolvants. Quand la saturation avec l'hydrogène est complète on obtient un bon rendement en dibenzylacétone quand elle est partielle, une double liaison est seule saturée. Il se forme en même temps de petites quantités de produits cristallisés.

On doit attendre les mêmes résultats de l'hydrogénation sous pression :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 \rightarrow$$
$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Il est intéressant de déterminer l'action des autres catalyseurs. l'oxyde de cuivre qui est souvent un très bon catalyseur de l'hydrogénation des liasons doubles n'est pas utilisable dans le cas présent. Malgré l'emploi d'un dissolvant l'hydrogénation ne marche pas et toute la cétone se transforme dans une masse goudronneuse, épaisse et sombre.

(11) Ch. Dufraisse et Henri Moureu, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1948.
(1) *Journ. phys. chim. russe*, 1912, t. **44**, p. 1703.
(2) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 46.
(3) *D. ch. G.*, 1912, t. **45** p. 2221.
(4) *D. ch. G.*, 1912, 713.

Si l'on prend comme catalyseur l'oxyde de nickel, on obtient un résultat tout à fait différent, plus de la moitié de l'acétone se transforme en dibenzalacétone, qui se sépare facilement à l'état pur de la masse goudronneuse par distillation. Cette masse ne se décompose pas pendant la distillation dans le vide.

Nous avons remarqué la grande influence du dissolvant et de la concentration sur le rendement.

Quand on emploie comme dissolvant le cyclohexane, dans lequel la dibenzylacétone est difficilement soluble, la transformation n'a pas lieu.

Malgré l'absorption de l'hydrogène, le produit de la réaction (après l'entraînement du dissolvant à la vapeur d'eau) est un corps très fragile, amorphe, transparent, facilement décomposable par échauffement, avec formation de combinaisons non saturées et ne possédant pas une température d'ébullition déterminée. Ce corps contient 81,91 0/0 C et 10,38 0/0 H. Il est différent de la masse goudronneuse, qui reste après la distillation du produit, quand l'hydrogénation a eu lieu.

Le rendement dépend de la concentration :

Solution	benzénique à	15 0/0	donne un	rendement de	60 0/0
—	—	35	—	—	25
—	—	50	—	—	10
	alcoolique à	20	—	—	20

Les expériences étaient faites dans l'appareil à forte pression, sans agitateur, du système W. Ipatief. La dibenzalacétone était préparée par condensation de la benzaldéhyde avec l'acétone en milieu alcoolique à l'aide d'alcali (méthode Strauss-Caspari) (5). La quantité d'oxyde de Ni était de 15 0/0 du poids d'acétone. La pression initiale était 70-100 atm. La température 170-180°. La durée de chauffage 24 heures. La réaction est terminée quand la pression cesse de s'abaisser; on sépare l'oxyde de Ni par filtration et le benzol par distillation.

Le résidu passe à 209° sous la pression de 10mm. Ce produit bout vers 335-340° sous la pression normale. Refroidi, il cristallise et la masse cristallisée fond vers 13-14°.

L'analyse a donné :

	I	II	Calculé pour $C^{17}H^{18}O$
C.......	85,63	85,68	85,71
H.......	7,68	7,62	7,56

M. exp. = 238,6 M. calc. = 237

L'oxime, que l'on obtient par une ébullition de plusieurs heures de la cétone avec le chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans

(5) *D. ch. G*, 1907, t. 40, p. 2698; *D. ch. G.*, 1881, t. 14, p. 2460. Cette méthode est plus avantageuse que la méthode de Claisen parce qu'elle donne un produit plus pur avec un plus grand rendement.

une quantité 10 fois plus grande d'alcool et additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique fond vers 91°.

En vue d'étudier, par la suite, quelques propriétés des dicyclohexylènes paraffines, nous avons hydrogéné cette acétone avec l'oxyde de nickel dans la solution de cyclohexane et sous pression. L'hydrogénation est terminée après 12 heures de chauffage à la température de 240°. Après la distillation du dissolvant il reste une huile, qu'on traite avec l'acide nitrique fumant, pour éliminer les impuretés; on obtient ainsi le 1,5-dicyclohexyl-pentane pur, dont la température d'ébullition est 315°. Il ne décolore pas la solution de permanganate et n'agit pas sur le mélange nitrant. Il est évident que la cétone est complètement hydrogénée selon l'équation : $C^6H^5CH^2.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5 \rightarrow (C^6H^{11})CH^2{}_5(C^6H^{11})$. On a trouvé $d_0 = 0,8836$, $n_D = 1,478$.

L'analyse donne : C. 87,13 ; H, 13,67. — Calc. pour $C^{17}H^{32}$: C, 86,44 ; H, 1356.

Le carbure d'hydrogène ainsi obteuu est identique avec le composé préparé par Sabatier en hydrogénant le 1.5-diphénylpentane.

(Institut Chimique de l'Académie des Sciences de Léningrad.)

N° 82. — L'hydrogénation à haute température, et sous pression élevée d'hydrogène, en présence de catalyseurs non hydrogénants. — I. Application au naphtalène et à l'anthracène; par MM. André KLING et Daniel FLORENTIN.

(8.4.1927.)

Dès 1868, Marcellin Berthelot (1) réalisa l'hydrogénation de substances organiques, les plus variées, en les soumettant, en tube scellé, vers 275°, à l'action d'une solution concentrée d'acide iodhydrique. Ainsi que l'a fait remarquer l'auteur même de cette méthode universelle d'hydrogénation, l'agent actif de cette dernière est constitué par l'hydrogène à l'état naissant. En outre la production de composés iodés intermédiaires joue un rôle important dans les réactions.

Postérieurement à ces recherches plusieurs auteurs ont poursuivi un but analogue à celui que visait Berthelot et, pour ce, ils ont cherché à utiliser diverses autres sources d'hydrogène naissant. C'est ainsi, par exemple, qu'assez récemment Rostin a fait appel à l'hydrogène libéré par l'action d'un métal sur H^2S.

En 1904, W. Ipatiew entreprit la publication d'une série de travaux (2) relatifs à l'hydrogénation des substances organiques par le moyen de l'hydrogène sous pression, mais en présence d'un *catalyseur hydrogénant*, qui fut, généralement, l'oxyde de Ni. Cet oxyde a pour rôle d'atomiser l'hydrogène moléculaire, afin de permettre son entrée en réaction avec les molécules organiques.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1868, t. 9, p. 8 et suivantes.
(2) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2961.

A l'inverse d'Ipatiew, dans la suite des travaux qu'il a publiés ultérieurement, Bergius (3) n'a utilisé aucun catalyseur, pour la réalisation de cette hydrogénation et il a cherché à faire entrer directement l'hydrogène en réaction avec les hydrocarbures, par l'emploi simultané d'une haute pression et d'une température élevée.

Bergius a abouti à ses fins mais, d'après ce qu'on peut en juger par le texte de ses publications, ce qu'il s'attacha surtout à réaliser ce fut la transformation empirique des combustibles inférieurs en mélanges d'hydrocarbures propres à servir de combustibles liquides, bien plus que la connaissance du mécanisme des processus permettant d'atteindre à ce résultat.

Lorsque, vers 1923, nous reprîmes les travaux de Bergius (4), nous fûmes immédiatement frappés par l'existence de cette lacune, aussi nos premiers efforts s'orientèrent-ils vers l'étude scientifique du procédé d'hydrogénation qu'il avait fait connaître. Nous pressentions en effet que ce procédé, bien étudié et discipliné, pourrait constituer une précieuse méthode générale, susceptible de rendre de grands services, non seulement au point de vue des applications industrielles pour lesquelles il avait été imaginé, mais encore à titre d'instrument nouveau propre à favoriser de multiples recherches poursuivies dans les laboratoires de Chimie organique.

L'ensemble de nos études, sur ce sujet, est venu confirmer une hypothèse que, dès le début, nous avions formulée pour expliquer les résultats obtenus par Bergius et, comme conséquence, il nous a permis de fixer le mécanisme du phénomène. Consécutivement l'étude de ce mécanisme nous a conduit à faire intervenir, dans les opérations de « berginisation », des facteurs susceptibles de modifier l'orientation des réactions, en l'espèce des catalyseurs non hydrogénants, lesquels nous ont permis d'obtenir des résultats nouveaux.

L'exposé de l'hypothèse ayant orienté nos recherches, ainsi que l'application de celles-ci au cas de l'hydrogénation de la naphtaline et de l'anthracène, constituent l'objet du présent mémoire.

Les considérations théoriques qui ont guidé nos recherches ont été les suivantes :

L'équation classique :

$$XY \rightleftarrows X + Y \quad (1)$$

représentative de la dissociation d'une molécule XY, par élévation de température, ne peut être satisfaite qu'autant que la réversibilité de cette réaction est assurée. Cette restriction implique un certain nombre de conditions et, en particulier, la nécessité pour les produits de dissociation X et Y de demeurer identiques à eux-mêmes. Si, par exemple, au cours de l'évolution thermique à laquelle la molécule X Y est soumise, les constituants X et Y subissent des transformations et deviennent par exemple X_1 ou Y_1,

(3) Brevet français n° 470.551.

(4) Grâce aux libéralités de MM. Michelin frères, qui voulurent bien subventionner nos recherches.

l'équation (1) ne peut plus s'appliquer et la reversibilité de la réaction n'est plus assurée.

C'est ce qui se passera par exemple, si individuellement, X ou Y se combinent à eux-mêmes, autrement dit, s'ils se polymérisent. En pareil cas, durant la période d'élévation de température, la réaction s'effectuera bien ainsi que l'indique l'équation (1) lue dans le sens de gauche à droite mais, lorsqu'on laissera s'abaisser la température, cette équation, qui en ce cas doit être lue de droite à gauche, ne représentera plus les phénomènes qui accompagneront le refroidissement du système. De plus, les molécules polymérisées X^n ou Y^n, lorsqu'elles seront elles-mêmes soumises à l'élévation de température, avec le système vont pouvoir, pour leur propre compte, subir de nouvelles dissociations, par exemple :

$$X^n \rightleftarrows x_1 + x_2$$

et, si x_1 et x_2 sont eux-mêmes susceptibles de se polymériser, ou de se combiner avec les produits de dissociations antérieures, on comprend combien la réaction définitive pourra se compliquer et comme celle-ci pourra s'éloigner de l'état de simplicité représenté par l'équation classique n° 1.

C'est à la superposition de dissociations se succédant, et se conditionnant, qu'est due la complexité des réactions de pyrogénation des matières organiques, parmi lesquelles celles, dites de cracking des hydrocarbures, constituent les bases de l'industrie des essences de cracking. Dans cette industrie, nous le rappelons, on surchauffe des hydrocarbures, de points d'ébullitiou élevés, afin de leur faire subir une suite de transformations aboutissant à la production d'un mélange dans lequel, par suite d'associations nouvelles du carbone et de l'hydrogène, figurent des hydrocarbures plus légers et d'autres, notablement plus lourds que ceux qui leur ont donné naissance. C'est, qu'en effet, par élévation de température ces hydrocarbures initiaux subissent une dissociation accompagnée de production d'hydrogène, de radicaux légers lesquels se soudent pour donner de nouveaux hydrocarbures légers, et enfin de radicaux lourds qui s'unissent également pour fournir des produits de condensation plus lourds que ne l'étaient les produits générateurs — produits de condensation qui, à leur tour, subissent une série de transformations analogues à celles qui leur ont donné naissance à partir des dits produits générateurs, et ainsi de suite.

Dans la suite des transformations que comporte le cracking, une certaine proportion d'hydrogène étant libérée, du fait d'un processus de dissociation déshydrogénante, globalement, dans le mélange final liquide et solide, le rapport $\frac{C}{H}$ est plus grand que dans le mélange initial.

Cet appauvrissement en hydrogène des hydrocarbures primitifs se traduit, dans la portion des produits légers, par l'existence de carbures non saturés; dans celle des résidus lourds, par la formation de produits, à très forte teneur en carbone, analogues au coke

Si maintenant, au lieu de pratiquer le cracking à la pression

ordinaire, on opère à la manière de Bergius, c'est-à-dire qu'on réalise l'opération en présence d'un excès d'hydrogène sous pression, le processus de déshydrogénation est entravé ; il s'ensuit que les ruptures moléculaires déterminées par la pyrogénation ne se produisent plus de la même manière qu'elles le feraient en l'absence d'hydrogène sous pression. De plus les molécules incomplètes, libérées par les dissociations, fixent de l'hydrogène, au moment de leur production, si bien, qu'en définitive, le cracking sous pression d'hydrogène, à l'inverse de ce que produit celui accompli en l'absence de ce gaz, a pour résultat d'accroître le pourcentage d'hydrogène dans le mélange final par rapport à ce qu'il était dans le mélange primitif. Le résultat pratique réside dans le fait que les hydrocarbures obtenus sont presque totalement saturés et que leur formation n'est plus corrélative de celles de produits de condensation lourds, qu'en un mot la masse totale des hydrocarbures obtenus, est constituée par un mélange d'hydrocarbures de points d'ébullitions très inférieurs à ceux des carbures originaux qui les ont engendrés.

Ainsi, par pyrogénation d'hydrocarbures saturés lourds en C^m, en présence d'un excès d'hydrogène sous une pression suffisante, on transforme ces hydrocarbures en d'autres, également saturés. C^n, C^p, etc., pour lesquels les exposants n, p sont inférieurs à m.

La température et la pression d'hydrogène conditionnent le mode de dissociation d'une substance organique déterminée, mais ce sont surtout la vitesse de dissociation de la dite substance et celle d'hydrogénation de ses produits de dissociation dont dépendent la nature et les proportions de produits obtenus.

Si, par exemple. à une température donnée, la vitesse de décomposition de cette substance organique est considérable, tandis qu'est faible celle avec laquelle s'hydrogènent, *à l'état naissant*, les molécules incomplètes résultant de cette décomposition, le résultat de la pyrogénation, même sous pression d'hydrogène, sera riche en produits non saturés. Tandis que, dans le cas où ces vitesses sont du même ordre de grandeur, le produit final sera à peu près exempt de dérivés non saturés.

Ainsi que nous l'avons montré, pour chaque substance organique, considérée sous une pression d'hydrogène déterminée, il existe une température minima, *un seuil* à partir duquel débutent les phénomènes de dissociation dont l'aboutissement est l'effondrement de l'architecture de cette molécule et, le plus souvent, ce seuil de température correspond lui-même au niveau thermique pour lequel est également possible l'hydrogénation des tronçons de molécules, résultant de la scission de la molécule primitive, ou de son amputation, par élimination de certains groupements.

Puisque les facteurs les plus importants qui le déterminent sont la vitesse de dissociation de la substance soumise à la pyrogénation et celle d'hydrogénation de ses produits de scission, on doit pouvoir déplacer ce seuil en agissant sur ces deux facteurs.

C'est précisément ce que fit Ipatiew lorsque, dans ses essais d'hydrogénation à haute pression, il utilisa les catalyseurs d'hydrogénation, lesquels activent l'hydrogène et multiplient considérable-

ment sa vitesse de réaction vis-à-vis des substances dans lesquell il entre en combinaison.

Mais il doit pouvoir exister un autre moyen d'abaisser ce seu de température, c'est celui qui consistera à faire agir, sur la subs tance à pyrogéner, des agents catalyseurs susceptibles, soit d provoquer des réactions internes (par exemple départ de groupe ments hydroxyles, etc.) soit de donner lieu à la formation de com posés intermediaires d'addition ou de substitution, moins stabl que la molécule initiale.

Or cet abaissement du seuil de température peut, dans certai cas, présenter un très grand intérêt, pour la raison que l'interve tion de températures élevées, peut favoriser les pyrogénatio secondaires qui viennent compliquer, parfois singulièrement. phénomène principal (polymérisation, et dissociation des produi auxquels elles donnent naissance, etc.), mais surtout rendre possib la dissociation des molécules à des températures compatibles av les applications industrielles.

La recherche du rôle, qu'en pyrogénation hydrogénée, peuve jouer les catalyseurs non hydrogénants, tel a été l'objet initial notre étude.

Les résultats qui suivent ne représentent qu'une partie de ce que nous avons obtenus dans cette voie.

D'autres, qui les ont précédés, nous avaient déjà permis, ant rieurement (5) d'établir le fait, capital à notre avis, et qui ne sem blait pas avoir été mis en lumière auparavant, à savoir que, po chaque molécule, existait ce seuil de température signalé pl haut, que nous avions pressenti, et à partir duquel commençait se produire l'hydrogénation des produits de dissociation de cet molécule, hydrogénation réalisée par fixation d'hydrogène mo culaire.

Ils nous avaient permis, également, d'établir que l'emploi des ca lyseurs susceptibles de provoquer des réactions internes (tel que départ de groupements hydroxyles), ou de donner lieu à des com posés intermédiaires d'addition, ou de substitution (par exem les chlorures terreux anhydres), permettait d'abaisser considérabl ment ce seuil d'hydrogénation, spécialement en ce qui concerne l molécules ne se dissociant qu'à températures très élevées.

Appareillage utilisé.

Pour tous nos essais nous avons utilisé une bombe rotative e acier d'une capacité de 2 litres environ.

Dans le cas des hydrocarbures polybenzéniques, nous avo opéré généralement sur 250 gr. de substance et sous des pressio initiales d'hydrogène de 70 à 100 kgs/cm², sauf dans quelqu essais spéciaux relatés d'ailleurs dans nos tableaux d'experien

Le gaz que contenait l'appareil, une fois refroidi, fut toujou recueilli et sa densité fut prise; dans un certain nombre de cas c gaz furent analysés complètement.

(5) *C. R. Acad. des Sc.*, 1926, t. **182**, p. 389 et 526.

Malheureusement l'hydrogène utilisé n'a pu être desséché, faute une installation adéquate, et la présence d'eau dans ce gaz ne fut as sans troubler quelque peu nos expériences conduites en pré-ence de catalyseurs, en particulier dans le cas d'intervention des ılorures métalliques anhydres, destructibles par l'eau, ou tout au ıoins dont l'activité se trouve, par elle, amoindrie dans de grandes roportions.

Ajoutons également que, si nous n'avons jamais observé que appareil en acier exercât par lui-même une action catalytique mar-uée sur la réaction, il en est tout différemment lorsque l'appareil déjà été utilisé précédemment pour des opérations faites avec atalyseurs. En pareil cas nous avons constaté que, dans l'essai ui suivait une opération réalisée avec intervention d'un cataly-eur (en particulier $AlCl^3$), on observait des effets beaucoup plus ıarqués que ceux qui devraient être observés en l'absence de cata-yseur; nous nous expliquons ce fait en invoquant une sorte d'in-uction des parois de la bombe lesquelles, ayant adsorbé une etite quantité du catalyseur, deviennent actives.

Dans le même ordre d'idée on constate que, dans une série d'ex-ériences, même avec catalyseur, on voit généralement croître le endement des opérations jusqu'à ce que celui-ci atteigne un cer-ain chiffre maximum qui se maintient fixe.

Ces différentes causes de perturbation expliquent diverses petites nomalies que l'on relèvera dans nos tableaux d'expériences.

Nous nous abstiendrons de revenir ultérieurement sur leur nterprétation.

Hydrogénation de la naphtaline et de l'anthracène.

En ce qui concerne la naphtaline nous indiquions que celle-ci, lont le seuil de température d'hydrogénation est voisin de 500°, ı'est que très partiellement transformée en hydronaphtaline, en absence de catalyseurs, les hydronaphtalines formées n'étant accompagnées que de faibles quantités de carbures benzéniques. Si, au contraire, l'expérience est réalisée en présence d'halogénures les métaux terreux ($FeCl^3$, $AlCl^3$ etc.), ou alcalino-terreux, on voit, lès 460°, une fraction importante de la naphtaline se transformer, en 3 heures, et fournir un liquide très riche en benzène, toluène, xylène, etc.

Dans nos publications antérieures, nous indiquions également, pour l'anthracène, l'existence d'un seuil de température de 475°, sans préciser autrement l'action des catalyseurs.

Or, récemment, A. Spilker et K. Zerbe (6) du Bergin Laboratorium, ayant repris ces recherches, ont bien confirmé l'existence de seuils de température dans l'hydrogénation des carbures étudiés par nous mais, d'après eux, les températures que nous avons indiquées pour ces seuils seraient un peu trop élevées et ils les fixent respectivement à 460°, dans le cas de la naphtaline et à 450° pour celui de l'anthracène.

(6) *Zeit. für ang. Chem.*, 1926; t. 39, p. 1138 à 1143, 30 Sept.

Ces auteurs indiquent en outre que, si le chlorure d'aluminium abaisse effectivement le seuil de température d'hydrogénation de la naphtaline, ainsi que nous l'avions indiqué, par contre, sa présence n'interviendrait pas pour accroître la proportion de produits de nature benzénique dans la partie liquide obtenue; tout au contraire même, à les en croire, puisque, d'après eux, dans ces produits liquides résultant de l'intervention de $AlCl^3$, le pourcentage en hydrocarbures benzéniques, serait moindre que celui trouvé dans ceux résultant de l'hydrogénation de la naphtaline en l'absence de catalyseur.

Tout d'abord nous ferons remarquer qu'à ne considérer que les chiffres mêmes des auteurs allemands, le *rendement absolu*, en composés benzéniques serait nettement plus élevé lorsqu'on opère en présence de chlorure d'aluminium, que dans le cas contraire car, dans les expériences 1 et 2 de MM. Spilker et Zerbe, effectuées sans catalyseur, le rendement moyen en produit liquide a été de 33 0/0, la teneur moyenne en produits légers (P. E. : $<$ 205°) étant de 53 0/0 ce qui correspond à un rendement absolu de 17,5 0/0.

En utilisant du chlorure d'Al (1 0/0 par ex., exp. n° 5) et une température inférieure cependant de 10° (7) à la température des expériences précédentes, les chimistes allemands ont obtenu 57 0/0 de liquide, contenant 49 0/0 d'hydrocarbures distillant avant 205°, soit un rendement absolu de 28,5 0/0. Ces faits contredisent donc déjà, jusqu'à un certain point, les affirmations émises par ces auteurs. Indiquons de suite que nous ne souscrivons d'ailleurs pas à leurs conclusions. Pour les réfuter nous allons procéder à une publication détaillée de nos propres résultats, les renseignements très succincts que nous avons seuls publiés jusqu'ici ayant pu prêter à confusion sur certains points.

Hydrogénation du naphtalène.

Nous fixerons tout d'abord quels étaient les faits déjà connus au moment où furent publiés nos propres résultats.

L'action du chlorure d'aluminium, s'exerçant à la pression ordinaire sur la naphtaline, avait déjà été étudiée par Friedel et Crafts (8). Cette étude avait été reprise en 1915 par le Dr Franz Fischer (9) qui réduisit la quantité de chlorure d'aluminium utilisée à 4 0/0 en opérant à 330°, dans un autoclave clos.

Même dans ces conditions le procédé fournit encore environ 44 0/0 de substances charbonneuses et seulement 50 0/0 de liquide.

Ce liquide était constitué par un mélange d'hydronaphtalines (principalement de dihydronaphtaline et de tétrahydronaphtaline) représentant environ 37 0/0 du poids de naphtaline mise en œuvre.

Par ailleurs, l'étude de l'action de l'hydrogène comprimé sur la

(7) Cette différence de température a abaissé certainement très notablement le rendement en produit liquide et surtout le pourcentage de carbures benzéniques dans ce liquide.

(8) *C. R. Ac. des Sc.*, t. 100.

(9) *D. R. P.*, 290.134; *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 252.

naphtaline fut entreprise en 1907 par W. Ipatiew (10), lequel opéra en présence de Ni réduit et sous une pression d'environ 100 atm. Il obtint ainsi des hydronaphtalines, principalement la tétrahydronaphtaline.

Récemment (11) le même auteur est revenu à nouveau sur cette hydrogénation, mais en opérant cette fois en présence d'oxyde de nickel et d'alumine (parties égales) sous une pression initiale d'hydrogène de 100 atm. et en maintenant l'appareil, pendant *25 à 30 heures*, à des températures comprises entre 450 à 480°.

A l'époque où nous avons eu connaissance du travail d'Ipatiew nos propres recherches étaient à peu près terminées et nous avons constaté que les résultats obtenus par le savant russe confirmaient les résultats que nous avions obtenus sans catalyseurs. Des chiffres relevés dans le mémoire d'Ipatiew il résulte, en effet, qu'avec son mode opératoire, le rendement en carbures benzéniques était faible :

C'est ainsi que 184 gr. seulement du liquide obtenu par lui (sur un total de 873 gr.) distillaient entre 45° et 170° et présentaient des densités comprises entre 0,8214 et 0,900 ; le rendement en carbures légers était donc de 21 0/0 environ.

Dans les fractionnements de ses produits d'hydrogénation Ipatiew a pu caractériser la présence du benzène, du toluène, de l'orthoxylène, de la tétrahydronaphtaline, aussi cet auteur s'est-il cru autorisé à conclure de ses expériences que l'intervention des oxydes de Ni et d'Al, provoque la rupture d'une notable quantité de tétrahydronaphtaline, avec formation de carbures benzéniques.

A la vérité il ne semble pas que la présence de ces oxydes soit indispensable pour obtenir ce résultat car, dans nos propres essais, effectués sans l'aide d'aucun autre catalyseur que les parois mêmes de l'appareil, nous avons toujours constaté la formation d'une certaine quantité de carbures benzéniques dont le volume, lorsqu'on opère à des températures voisines de 480°, peut atteindre 20 0/0 et même 30 0/0 de celui du liquide total obtenu (expériences n°s 3, 4, 5 et 6 dn tableau I).

Nous avons consigné les résultats de nos principaux essais dans le tableau I, ci-annexé.

Si l'on se rapporte à ces résultats on en dégage les constatations suivantes :

1° Effectivement, dès 460° la naphtaline commence à s'hydrogéner, même en l'absence de catalyseur, mais à cette température la vitesse de la réaction est excessivement faible tout au moins pour des pressions comprises entre 80 et 100 kgs/cm², ce n'est qu'au voisinage de 480° qu'elle devient notable ; pour cette réaction on peut admettre comme seuil effectif de température : 475° environ. La marche relativement lente de l'hydrogénation, en fonction de la température, est d'ailleurs spéciale à la naphtaline car, en thèse générale, la vitesse d'hydrogénation des divers carbures, croît très vite avec la température. Dans la série aliphatique, un accroissement de 10 à 15° de la température provoque même parfois un

(10) *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 1281.
(11) *Ibid.*, 1925, t. **58**, p. 1.

TABLEAU I. — Hydrogénation de la naphtaline.

N°s	Pression initiale (-Kg/cm²)	Température	Durée	$AlCl^3$ 0/0	$FeCl^3$ 0/0	Rt brut en huile	Densité du liquide	Fract. 0/0 Distill. avant 180°	Rt en carb. benzen. 0/0	Observations
1	80	410°	1h 50m	0	0	0	»	0	0	
2	102	450-460°	1 20	0	0	8,0	»	7,5	0,6	
3	75	480	1 35	0	0	25,2	0,962	20,0	5,0	
4	90	480-490	1	0	0	6,8	»	21,8	1,4	
5	70	480	3	0	0	10,4	0,957	30,0	3,0	
6	100	480	3	0	0	17,6	0,946	36,0	4,6	
7	105	460-480	4	0	0	25,2	0,947	36,3	8,6	
8	100	400	3	3	0	19,2	1,028	5,0	1,0	Le liquide possède une odeur désagréable.
9	105	460	3	3	0	36,0	0,948	29,0	10,4	
10	100	460-480	4	3	0	36,8	0,957	40,0	14,70	
11	95	490	2 40	5	5	56,0	0,955	34,0	19,0	
12	100	490	2	10	0	20,0	»	•	»	La naphtaline est partiellement transformée en coke.
13	90	450-500	3	4	0	64,0	0,935	54,0	31,6	
14	98	450-480	4	4	0	56,0	0,933	59,1	33,4	
15	70	475	2 10	5	0	0,52	»	traces	traces	→ Emploi d'azote au lieu d'H.
16	70	460	3	3	0	25,0	0,967	29,7	7,4	Influence de la pression.
17	140	460	3	3	0	73,5	0,949	25,0	18,4	
18	100	450-480	3	2,5	0	61,5	0,955	52,0	32,0	Hydrogénation d'hydronaphtaline.

véritable cracking, c'est-à-dire que la vitesse de démolition des molécules l'emporte nettement alors sur la vitesse d'hydrogénation, de sorte que les molécules mises en liberté n'ont plus la possibilité de s'hydrogéner. Il n'en est rien ici et cette allure particulière de phénomène s'explique en raison de l'aptitude que possèdent les liaisons doubles de la naphtaline de fixer directement l'hydrogène.

2° L'huile obtenue par hydrogénation de la naphtaline, sans intervention de catalyseur, présente une teneur en carbures benzéniques oscillant généralement entre 20 et 30 0/0; ce n'est qu'exceptionnellement qu'elle atteint 36 0/0 dans les essais nᵒˢ 6 et 7 effectués sous une pression initiale de 100 à 105 kgs/cm².

3° L'intervention de chlorure d'aluminium abaisse le seuil de température d'hydrogénation nettement au-dessous de 460°.

Déjà à 400° on observe un début d'hydrogénation, avec production presque exclusive de composés lourds, à odeur repoussante, que nous n'avons pas étudiés. A 460° la vitesse d'hydrogénation est déjà considérable et la teneur en hydrocarbures benzéniques assez élevée (30 0/0 environ de la fraction liquide) mais. dès qu'on élève quelque peu la température, le catalyseur détermine la rupture de l'un des noyaux des hydronaphtalines, ou peut-être même directement celui de la naphtaline, en sorte que, non seulement le rendement en huile s'accroit notablement (64 0/0 dans l'expérience 13) mais qu'encore, dans cette huile, la teneur en carbures benzéniques atteint 50 et même 60 0/0.

Quand on augmente notablement la quantité de catalyseur, les phénomènes de polymérisation, suivis de cokéfactions, prennent le pas sur ceux d'hydrogénation et le rendement en huile s'abaisse (essai n° 12), dans ces conditions, la masse que l'on retire de l'appareil est charbonneuse et insoluble dans le benzène.

Nos expériences démontrent nettement que :

a) Le catalyseur ($AlCl^3$) abaisse le seuil de température de réaction.

b) Qu'il augmente, toutes choses égales d'ailleurs, les rendements en huiles et en carbures benzéniques.

4° Les essais relatés ci-dessus s'entendent pour des pressions comprises entre 70 et 100 kgs/cm². La pression d'hydrogène joue évidemment un rôle très important dans le déterminisme du phénomène.

Il est nécessaire, tout d'abord, que cette pression soit telle qu'elle permette d'introduire dans l'appareil une quantité d'H représentant au minimum 3 0/0 du poids de la naphtaline traitée; en outre la vitesse d'hydrogénation des liaisons aromatiques se trouve nettement accrue par élévation de la pression (voir essais 16 et 17) c'est ainsi que le doublement de la pression (qui a passé de 70 à 140 kgs/cm²) a fait croître le rendement en huile de 25 0/0 à 73,6 0/0; la teneur en hydrocarbures benzéniques du liquide a baissé il est vrai de 29,7 à 25 0/0, mais le rendement absolu en carbures benzéniques s'est élevé de 7,4 à 18,4 0/0.

5° L'influence de l'hydrogène se trouve encore mise en évidence par les résultats de l'expérience 15, dans laquelle on a opéré en présence d'azote sous pression.

Le rendement en huile a été négligeable et ce, malgré la présence de 5 0/0 de catalyseur.

6° Le résidu solide que l'on retire de l'appareil, après cette hydrogénation, contient encore une certaine quantité d'hydronaphtaline, de sorte que les rendements indiqués représentent des rendements minima.

Les résidus riches en hydronaphtalines s'hydrogènent facilement ainsi que le montre l'essai 18, lequel a fourni d'excellents rendements.

Nous avons, en outre, procédé à une étude des hydrocarbures obtenus dans les opérations effectuées en présence de catalyseur.

A cet effet les fractions ayant distillé avant 206° (12) et provenant de plusieurs essais, ont été réunies et soumises à une distillation fractionnée assez poussée, à l'aide d'une colonne de Vigrenx.

Après 3 rectifications systématiques nous avons obtenu les fractions suivantes (tableau II) :

Tableau II. — Rectification des liquides obtenus par hydrogénation de la naphtaline.

Températures des fractions	0/0		Densités à 15°	Indice trouvé n_D^{17}	Observations	
$t < 80°$	2		0,817	1,4688	**Constantes de la fraction** 80-82° (6,5 0/0) $d_{15} = 0,872$ $n_D^{17} = 1,4975$	**Constantes du benzène** $d_4^{20} = 0,8736$ $n_D^{15} = 1,5009$
80-100	13,2		0,867	1,4975	**Fraction** (110-115°) (9,2 0/0) $d_{15} = 0,865$ $n_D^{17} = 1,4978$	**Toluène** $d_4^{18} = 0,8657$ $n_D^{15,7} = 1,4989$
100-120	19,5		0,865	1,4978		
120-135	15	20,9	0,868			
135-140	5,9		0,869	1,4984		
140-160	5,5		0,882	1,5017		
160-180	6,7		0,923	1,5193		
180-195	10,7		0,942	1,5321		
195-205	6,6		0,970 (25°)			
$t > 205$	15		solide			

L'examen des nombres de ce tableau prouve que 60 0/0 environ

(12) La portion distillant au-dessus de 206° est constituée à peu près exclusivement par de la naphtaline non transformée.

des hydrocarbures distillant avant 206° étaient constitués par des benzols légers; la fraction la plus importante distillait entre 100 et 120°, elle était riche en toluène, ainsi que l'a démontré un essai de nitration, qui nous a fourni le trinitro-toluène, P. F. 80°; la fraction 120–140° distillait en bonne partie vers 135-140° et elle était très riche en o-xylène. Quant à la fraction 80-100°, qui présentait un point fixe très net vers 81°, elle était constituée, ainsi que le prouvent les valeurs de ses constantes physiques, par du benzène. Enfin une fraction, de minime importance, qui passait tout à fait en tête, semblait surtout formée de carbures aliphatiques; nous ne pouvons dire plus à son sujet, car nous n'avons pu l'étudier plus complètement.

Quant aux fractions de queue, en conformité avec les observations antérieures d'Ipatiew, elles étaient constituées par des hydronaphtalines; en particulier elles ont fourni une fraction importante, P. E. 180-195°; $D_{15} = 0,912$, constituée par un mélange d'hexa-, d'octo- et de déca-hydronaphtalines (13).

En résumé la naphtaline présente un seuil de température d'hydrogénation pratique voisin de 475°. L'hydrogénation, effectuée en l'absence de catalyseurs, fournit, vers 480°, une petite quantité de liquides constitués, pour 70 à 80 0/0 de leur masse, par des hydronaphtalines et le reste par des hydrocarbures benzéniques.

L'intervention d'une petite quantité de catalyseur (chlorure d'aluminium) a pour effet, toutes choses égales d'ailleurs, d'abaisser le seuil de température de réaction vers 450°; lorsqu'on opère l'hydrogénation vers 480°, toujours en présence de catalyseurs et en suivant un mode opératoire adéquat, on élève le rendement en huile jusqu'à 60 0/0 et plus, en même temps que la teneur de cette huile en carbures benzéniques s'élève elle-même à 60 0/0 environ.

En considération de ces résultats, nous ne pouvons que maintenir intégralement nos premières affirmations bien que, sur plusieurs points, elles ne soient pas pleinement en accord avec celles de MM. Spilker et Zerbe.

Nous nous proposons de revenir un peu plus loin sur le mécanisme de l'hydrogénation du naphtalène.

Gaz. — L'hydrogénation de la naphtaline suivant le processus que nous venons d'indiquer est accompagnée de la production d'une quantité importante de gaz, qui résulteut de la rupture de l'un des noyaux benzéniques.

Ces gaz ne renferment aucun *carbure incomplet;* le fait tend à justifier la théorie que nous avons émise, à savoir que l'hydrogène

(13) Au moment où nous terminons la rédaction de cette note, nous lisons dans le *Bulletin de la Soc. Chim.* (P. V. de la section de Strasbourg du 18/12/26) un résumé d'une communication de MM. Heckel et Friess d'après laquelle ces auteurs, qui semblent ignorer les travaux déjà acquis sur ces questions, indiquent que le naphtalène ne subirait aucune transformation même à 520°, après 4 h. 1/2 de chauffage sans catalyseur. Cette affirmation est controuvée, non seulement par nos propres travaux, mais encore par ceux d'Ipatiew et de quelques autres auteurs cités par nous.

moléculaire, sous pression, se fixe sur les molécules naissantes au moment même de la scission de la molécule primaire.

Voici à titre d'exemple l'analyse de deux échantillons des gaz recueillis dans un gazomètre lors de l'ouverture de la bombe :

	Essai n° 51	Essai n° 13
CO^2, CO	néant	traces
Carbures incomplets	»	néant
Carbures saturés	57,0 0/0	48,3 0/0
Hydrogène	22,8	47,5
Azote provenant de l'atmosphère résiduaire du gazomètre	8,6	3,0
Oxygène provenant de l'atmosphère résiduaire du gazomètre	0,9	»

La combustion des carbures saturés fournit un rapport $\frac{CO^2}{\text{carbures}} = 1,6$, qui indique la présence d'une grande quantité de carbures supérieurs (éthane, propane, etc.) (1).

La quantité d'hydrogène fixée est variable suivant le mode opératoire, en particulier elle est fonction de la vitesse d'accroissement de la température.

Cette quantité n'a d'ailleurs pas grande signification car, au cours de l'hydrogénation, l'H se fixe à la fois sur la naphtaline, pour fournir des hydronaphtalines et des carbures benzéniques, et sur les produits gazeux résultant de la scission de la molécule. Par exemple l'obtention de la tétrahydronaphtaline exigerait :

$C^{10}H^8 + 2H^2 = C^{10}H^{12}$, soit 3,1 0/0 tandis que la scission théorique :

$C^{10}H^8 + 5H^2 = C_6H_4(CH^3)_2 + 2CH^4$ (noyau benzénique portant deux CH^3) demanderait 7,8 0/0 d'hydrogène

A des quantités égales d'hydrogène fixées peuvent donc correspondre des rendements fort différents en liquide.

Dans la pratique il est nécessaire d'opérer en présence d'au moins 3 0/0 d'hydrogène, quantité qui, avec notre mode opératoire, correspond à la réalisation initiale de pressions de l'ordre de 70 kgs/cm².

Hydrogénation de l'anthracène.

L'anthracène, technique, a été hydrogéné dans les mêmes conditions que le naphtalène, c'est-à-dire en l'absence ou en présence de catalyseurs appropriés.

Nous avons résumé les résultats obtenus dans le tableau III ci-contre.

(1) Une analyse détaillée, qu'a bien voulu faire M. P. Lebeau, d'un gaz provenant d'ailleurs de l'hydrogénation d'une autre substance que la naphtaline, a fourni pour 18,8 0/0 de méthane, 3,76 0/0 d'éthane et 5,78 0/0 de propane.

TABLEAU III. — Hydrogénation de l'anthracène.

Nos	p_H	Température	Durée	$AlCl^3$ 0/0	$FeCl^3$ 0/0	Rt brut	Densité du liquide	Fract. 0/0. Distill. avant 180°	Rt en carb. benzen. 0/0	Observations
1	110	425 – 30°	3h30	0	0	7,2	»	0	0	Anthracène technique.
2	100	425–450	4	0	0	60,0	1,060	3,75	2,0	
3	105	450-500	2 10	0	0	21,5	»	16,0	3,4	
4	100	425–450	2 10	5	5	0	»	0	0	Carbonisation complète.
5	100	420–25	1 15	6	0	7,0	»	néant	0	Obtention d'un produit pâteux.
6	120	425–460	3	2	0	61,0	»	9,0	5,76	
7	95	425–460	3 30	2,4	0	64,4	»	22,0	14,17	
8	100	425–470	4	0	6	60,0	1,015	18,0	10,80	
9	100	425-450	4	0	6	66,0	1,048	17,0	11,22	
10	102	425-450	4	2	4	67,0	1,050	19,0	12,73	
11	95	425-450	4	2	4	52,4	0,996	34,0	17,5	

L'examen des chiffres de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° L'anthracène, chauffé en présence d'H et en l'absence de catalyseur, présente un seuil de température de réaction inférieur à 450°, température à laquelle la vitesse d'hydrogénation est déjà très appréciable. Vers 430°, on commence à observer, en effet, une très légère hydrogénation; le seuil effectif d'hydrogénation peut donc être fixé au voisinage de 410° ;

2° L'huile obtenue dans l'hydrogénation de l'anthracène, en l'absence de catalyseur, est constituée presque exclusivement par des hydroanthracènes, tout au moins lorsqu'on opère au voisinage de 450°; lorsqu'on élève la température vers 500° la teneur des liquides en carbures benzéniques atteint 16 0/0 (exp. n° 3) ;

3° L'adjonction d'un catalyseur (chlorure d'aluminium, chlorure ferrique) abaisse le seuil de température de réaction au voisinage de 425-430°. Le chlorure d'aluminium réagit d'ailleurs très violemment sur la molécule d'anthracène et la transforme en coke dès que la température atteint 450° ; le chlorure ferrique constitue, par contre, un catalyseur plus doux, et néanmoins très efficace.

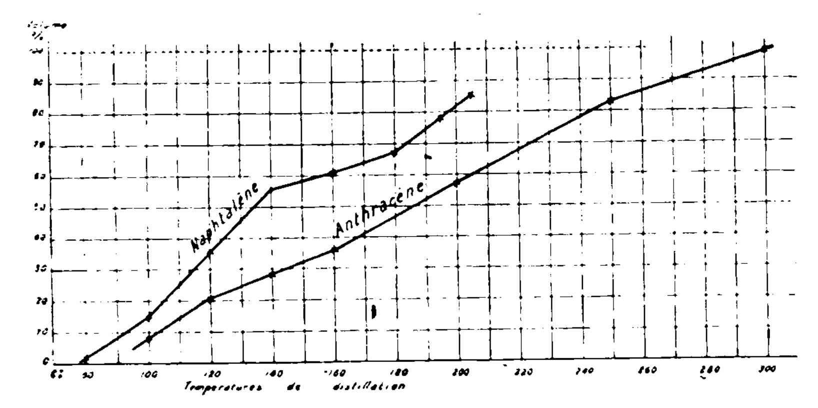
Non seulement ces catalyseurs abaissent notablement le seuil de température de réaction, mais encore déterminent une scission de la molécule, scission qui se traduit par la production d'une quantité importante de carbures benzéniques, dès que la température à laquelle on opère atteint 450°. C'est ainsi que, dans l'expérience n° 11 (4 h. entre 425 et 450°), le rendement en huile s'est élevé à 52,4 0/0 et que les huiles obtenues renfermaient 34 0/0 de carbures benzéniques.

Nous avons d'ailleurs spécialement étudié, ainsi que nous l'avions fait dans le cas de la napthaline, les produits obtenus par hydrogénation de l'anthracène en présence de catalyseurs. A cet effet, les liquides provenant des différentes opérations ont été réunis, puis fractionnés soigneusement.

Le 3e fractionnement nous a fourni les résultats suivants : Voir tableau IV.

TABLEAU IV. — Rectification des liquides obtenus par hydrogénation de l'anthracène.

Températures	En 0/0 total	Indice n_D^{17}	Densité à 15°
< 100°	8	1,4540	0,804
100-120	13	1,4816	0,843
120-140	7	1,4927	0,861
140-160	8	1,5024	0,882
160-200	21	1,5402	0,947
200-250	26	»	0,987
250-300	16	»	1,037



On constate que les produits obtenus en partant de l'anthracène sont certainement des mélanges assez complexes, car leurs constantes ne correspondent pas à celles des carbures benzéniques possédant le même point d'ébullition, en particulier les produits de tête sont certainement plus riches en carbures hydrocycliques, peut-être même aliphatiques. Jusqu'ici nous n'avons pas eu le loisir de déterminer leur constitution, mais nous nous proposons de le faire ultérieurement.

Par contre la fraction 120-140° possède sensiblement les constantes d'un mélange de toluène et de xylène.

Quoi qu'il en soit, en utilisant le mode opératoire que nous avons suivi, on transforme 36 0/0 de l'anthracène en carbures légers (P. F. $<$ 160°); quant aux produits supérieurs ils sont constitués par des hydroanthracènes, lesquels ont déjà fait l'objet d'une étude d'Ipatiew (15). En particulier nous avons isolé, de la fraction distillant vers 250°, un corps solide, blanc, P. F. 68-69°, dont nous n'avons pas fait une étude complète, mais qui semble être un octohydrure (P. F. 71°, Godchot).

Il est donc à remarquer que l'anthracène, beaucoup plus aisément que le naphtalène, fournit des hydrures et que ces hydrures sont relativement stables vers 480°.

Les hydroanthracènes peuvent, d'ailleurs, être traités en présence d'un catalyseur et donner à leur tour une nouvelle quantité d'hydrocarbures légers.

Gaz. — Les gaz obtenus à partir de l'anthracène sont analogues à ceux provenant des opérations ayant porté sur la naphtaline. Voici, par exemple, le résultat d'une analyse d'un de ces gaz (opération n° 3) :

Carbures non saturés..............	néant
Carbures saturés..................	80,0
Oxygène et azote..................	10,.
Hydrogène.........................	10,0

Pour l'ensemble des hydrocarbures les constituant, le rapport de

(15) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 996.

combustion $\frac{CO^2}{\text{hydrocarbures}}$ a été trouvé égal à 1,3 qui indiquerait une proportion d'éthane de 30 0/0.

L'anthracène, qui est susceptible de donner un perhydrure complètement saturé, est capable de fixer de très fortes proportions d'hydrogène; de son côté l'hydrogénation de ses produits de scission exige également une forte proportion d'hydrogène; il est nécessaire d'opérer, dans la pratique, avec une quantité de ces gaz représentant environ 4 0/0 du poids de l'anthracène mise en œuvre.

CONCLUSIONS.

Les essais que nous venons de relater vérifient tout d'abord le fait déjà constaté par certains auteurs, à savoir que l'hydrogène est susceptible de se fixer, à partir d'une température convenable. sur le naphtalène et l'anthracène pour fournir plus spécialement des hydronaphtalènes et des hydroanthracènes ce qui prouve que. dans les séries auxquelles appartiennent ces deux carbures, l'hydrogène moléculaire possède l'aptitude de se fixer directement sur les liaisons aromatiques de leurs molécules. Comparativement à ces dérivés hydrogénés, il se produit de faibles proportions d'hydrocarbures benzéniques, ou autres, résultant de la rupture d'un des noyaux de la molécule.

Les valeurs de ces températures minima, au-dessous desquelles l'hydrogénation ne se produit pas et que nous désignons sous le nom de seuils de température, sont naturellement fonction des conditions opératoires, en particulier, ils sont conditionnés par la valeur de la pression initiale d'hydrogène.

C'est ainsi que, pour des pressions de l'ordre de 100 kgs/cm² (16) on peut fixer les seuils respectifs de température du naphtalène et de l'anthracène à 475° et 440°, les valeurs de ces seuils correspondent au processus d'hydrogénation s'effectuant avec une vitesse telle que 10 0/0 environ du carbure soient hydrogénés pendant la 1re heure.

L'adjonction de catalyseurs, connus *depuis fort longtemps*, comme aptes à former des combinaisons intermédiaires avec les carbures à noyau benzéniques (halogénures des métaux terreux et alcalino terreux) abaisse très notablement ces seuils de température. C'est ainsi que le fait d'opérer l'hydrogénation du naphtalène en présence d'une proportion de quelques centièmes de chlorure d'aluminium abaisse ce seuil à 450° dans les conditions annoncées plus haut. En outre, toutes choses égales, cette adjonction facilite la rupture du noyau benzénique, et, non seulement pour une température donnée (480° par exemple), elle fait passer le rendement en produits liquides de 30 à 60 0/0 mais encore elle accroît la teneur en carbures benzéniques légers dans cette fraction liquide (elle passe de 25/30 0/0 à 60 0/0 environ). Cette action du catalyseur est d'ailleurs si nettement marquée que son intervention en proportion exagérée provoque, malgré la présence de l'hydrogène, une condensation du naphtalène avec formation de coke.

(16) Pression de départ; la pression vers 480° atteint 240 à 250 kgs/cm², en général, avec notre appareillage.

L'anthracène, dont l'édifice moléculaire est d'une stabilité moindre que celui du naphtalène, est encore plus sensible que ce dernier à l'action des catalyseurs, à tel point que de faibles quantités de $AlCl^3$ provoquent aisément sa transformation en coke. Pour ce carbure, le chlorure ferrique constitue le catalyseur de choix et permet d'abaisser son seuil de température d'hydrogénation à 425-430° ; par son emploi, on augmente le rendement en produit liquide obtenu, ainsi que celui des carbures légers qu'il renferme.

Des résultats analogues ont été obtenus, par nous, en opérant sur les hydrocarbures complexes du goudron de houille déphénolé (huiles de naphtaline, huile d'anthracène, etc.), ils s'expliquent par le même mécanisme que celui décrit ci-dessus.

Le mode d'hydrogénation du naphtalène a été spécifié nettement dans notre première note publiée aux Comptes rendus de l'Académie, bien que cette note fut spécialement consacrée à l'étude du mode de scission des molécules aliphatiques.

Le mode en question est particulier à la série polycyclique. Au contraire, dans la série aliphatique, tout au moins en ce qui concerne les hydrocarbures éthyléniques, il ne semble pas y avoir de fixation appréciable d'hydrogène, dans la période initiale, sur les molécules non saturées soumises au chauffage et ce sont les phénomènes d'hydrogénation des produits de scission qui prennent nettement le pas sur tous les autres.

Au contraire, pour les molécules appartenant à la série polybenzénique, en l'absence de catalyseurs de rupture, ce sont les phénomènes de fixation d'hydrogène sur les liaisons aromatiques qui prédominent, aux températures voisines du seuil de température, sans doute par suite du relâchement progressif de ces liaisons sous l'action de la chaleur, sans cependant que la vitesse d'hydrogénation des molécules initiales s'accroisse bien rapidement en fonction de la température.

— En terminant nous sommes heureux d'adresser nos remerciements à M. R. Leray, ingénieur-chimiste E.P.C.I, qui nous a très intelligemment secondé dans nos recherches.

N° 83. — Action des substances à méthylène actif sur l'urotropine (hexaméthylènetétramine). II° note par Mircea V. IONESCU et Victor N. GEORGESCU.

(15.3.1927.)

Dans un travail antérieur (1), nous avons montré que les substances à méthylène actif β.β-dicarbonyliques (β-dicétones et β-cétoéthers) décomposent l'urotropiue, avec une grande vitesse de réaction, en donnant naissance à l'ammoniaque et aux dérivés méthyléniques du type :

(1) Mircea V. Ionescu et V. Geosgescu, *Bull. Soc. chim.*

(I)
$$\begin{matrix} & O & \\ & \| & \\ -C & & \\ & \rangle C = CH^2 & \\ -C & & \\ & \| & \\ & O & \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} O & & O \\ -C & & C- \\ & \rangle CH-CH^2-CH\langle & \\ -C & & C- \\ O & & O \end{matrix} \quad (II)$$

Nous avons vu également que dans ces réactions il se forme constamment à côté des méthylène-dérivés du type II, les méthényle-bis-dérivés du type :

(III)
$$\begin{matrix} O & & O \\ -C & & C- \\ & \rangle C = CH-CH\langle & \\ -C & & C- \\ O & & O \end{matrix}$$

lesquels dans certains cas paraissent comme produits uniques de réaction. L'indanedione, ainsi que les dérivés β-céto-iminiques et β-céto-éthyléniques, à savoir par exemple la phényl-méthyl-pyrazolone, respectivement la blindone, se comportent de la même manière que les substances à méthylène actif déjà étudiées.

1° *Action de l'indanedione sur l'hexaméthylènetétramine.* — L'indanedione, en solution alcoolique, décompose à chaud l'hexaméthylènetétramine, avec une grande vitesse de réaction, en donnant naissance comme dernier produit de la réaction à la méthényle-bis-indanedione (IV) :

(IV)
$$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C = CH-CH\langle{CO \atop CO}\rangle C^6H^4$$

Cette substance se montre identique à la méthényle-bis-indanedione, obtenue par Errera (2) en faisant agir l'éther ortho-formique sur l'indanedione.

La constitution de cette substance est corroborée aussi par le fait que celle-ci donne, avec une certaine difficulté et avec de petits rendements, comme tous les énols, l'éther méthylique correspondant (V) :

(V)
$$C^6H^4\langle{CO \atop CO}\rangle C = CH-C\langle{CO \atop C(OCH^3)}\rangle C^6H^4$$

Ce dérivé est inconnu jusqu'à présent et fond à 274°.

L'étude de la méthylation de la méthényle-bis-indanedione, nous montre que chaque fois que l'éthérification est opérée avec un grand excès de sulfate diméthylique, on obtient à côté de l'éther V, comme produit principal de réaction, une autre substance. Celle-ci, d'après sa composition centésimale, ses propriétés et sa probabi-

(2) Errera, *Centralblatt*, 1902, t. 1, p. 586.

ité génétique, correspond au xanthène-dérivé de la méthylène-bis-indanedione (VII), inconnu jusqu'à présent. La formation de cette substance correspondrait aux phénomènes suivants de réaction : en solution alcaline concentrée, l'alcool méthylique, obtenu par la saponification du sulfate diméthylique, réduit partiellement la méthényle-bis-indanedione. La méthylène-bis-indanedione issue de cette réduction, est transformée ensuite par anhydrification, en son xanthène-dérivé (VII). Les phases de cette transformation peuvent être exprimées de la manière suivante :

IV) $C^6H^4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle C=CH-CH\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle C^6H^4$ →

VI) $C^6H^4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle CH-CH^2-CH\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\rangle C^6H^4$ →

VII) [formule développée : deux noyaux C^6H^4 portant C=O, reliés par CH^2 et par un pont O (xanthène-dérivé)]

L'étude de l'action de l'indanedione sur l'hexaméthylènetétramine nous montre, d'une part, que la vitesse de cette réaction est dans ce cas aussi très grande, et d'autre part, que cette vitesse est plus grande même que celle de l'autocondensation de l'indanedione dont l'ordre de grandeur est notable, comme on le sait (3).

En effet l'étude de l'action de l'indanedione sur l'urotropine, en employant la pipéridine comme catalyseur (4), nous montre que la formation des dérivés de la biindone est minime ; aussi dans ce cas la méthényle-bis-indanedione apparait comme le principal produit de la réaction.

2° *Action de la phénylméthylpyrazolone sur l'hexaméthylènetétramine.* — La phénylméthylpyrazolone se comporte aussi de la même manière que l'indanedione. Sous l'action de la phénylméthylpyrazolone, en solution alcoolique absolue, l'hexaméthylènetétramine est décomposée ; dans ce cas il se forme la méthényle-bis-phénylméthylpyrazolone (VIII) :

VIII) [formule développée : CH^3—C=N—N(C^6H^5)—C(=O) … C=CH-CH … deux noyaux pyrazolone]

(3) Mircea IONESCU. Sur une étrange réaction de substitution, II° note, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1926, t. 3, II, p. 210-229.

(4) Pour l'autocondensation de l'indanedione.

Avec la constitution de cette substance s'accordent les faits suivants :

a) La formation d'un dérivé monosodique;

b) La structure indogénidique de la substance (coloration orangée);

c) L'analogie génétique avec les autres méthényle-bis-dérivés étudiés au cours de ce travail et qui ont été obtenus à partir de l'hexaméthylènetétramine.

La méthényle-bis-phénylméthylpyrazolone, aiusi obtenue et dont la constitution indubitable ressort des données ci-dessus, a été identifiée par nous avec le dérivé synthétisé par Claisen (5) et avec celui obtenu par Knorr (6), en faisant agir la phénylméthylpyrazolone sur l'éther orthoformique, respectivement sur le chloroforme. Ces auteurs attribuaient à leur substance la constitution d'une méthényle-bis-phénylméthylpyrazolone ou d'un tris-(phénylméthylpyrazolyle)-méthane, sans apporter la preuve expérimentale et sans préciser auxquelles des deux constitutions appartient la substance.

3° *Action de la biindone sur l'hexaméthylènetétramine.* — Sous l'action de la biindone, en solution xylénique, l'hexaméthylènetétramine est décomposée en donnant la méthylène-biindone (IX). Dans cette réaction, à côté de la méthylène-biindone, on isole comme produit secondaire, la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone (X).

```
        O                                   CO
        ‖                                  /  \
        C                     CO      C6H4    C=CH2    CO
       / \                   /  \        \   /        /  \
   C6H4   C=CH2          C6H4    CH———————C———————CH    C6H4
       \ /                   \  /                    \  /
(IX)    C                     C                       C          (X)
        ‖                     ‖                       ‖
        C                     C                       C
       / \                   / \                     / \
   O=C     C=O            OC     CO               OC     CO
       \ /                   \ /                     \ /
       C6H4                  C6H4                    C6H4
```

Ces substances inconnues jusqu'à présent fondent, la première à 240°, l'autre à 234°.

Avec la constitution de la méthylène-biindone, qui ressort des données analytiques, s'accorde aussi la couleur de la substance, son insolubilité dans les alcalis, et son comportement chimique, comme on va le voir ci-dessous.

Avec la constitution de la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone (X), qui ressort des données analytiques et de l'ensemble des propriétés, s'accorde aussi la relation génétique de celle-ci avec la méthylène-biindone (IX). En effet sous l'action de la biindone, la méthylènebiindone, peut donner, en présence de l'ammoniaque, un produit d'addition conformément à :

(5) Claisen, *Ann.*, 1897, t. **297**, p. 37-38.
(6) Knorr *Ann.*, t. **238**, p. 156 et 184.

```
         CO                       CO
        /  \                     /  \
   C6H4     C=CH2    +    H2C      C6H4
        \  /                     \  /
         C                        C
(IX)     ||                       ||                 →
         C                        C
        /  \                     /  \
   O=C      C=O               OC      CO
        \  /                     \  /
        C6H4                     C6H4
```

```
                          CO
                         /  \
         CO        C6H4      C=CH2   CO
        /  \           \    /       /  \
   C6H4     CH----------C----------CH     C6H4
        \  /                          \  /
(XI)     CO                            C
                                       ||
                                       C
                                      /  \
                                    OC    CO
                                      \  /
                                      C6H4
```

Des recherches antérieures (7) ont montré l'existence et la nature de ces réactions d'addition. Le produit d'addition XI, ainsi formé, en présence de biindone, peut donner, par une réaction de substitution, la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone, conformément à :

```
                              CO
                             /  \
         CO           C6H4       C=CH2   CO                       CO
        /  \              \     /       /  \                     /  \
   C6H4     CH-------------C-----------CH     C6H4    +    H2C       C6H4
        \  /                               \  /                  \  /
(XI)     C                                  CO                    C          →
         ||                                                       ||
         C                                                        C
        /  \                                                     /  \
      OC    CO                                                 OC    CO
        \  /                                                     \  /
        C6H4                                                     C6H4
```

```
                              CO
                             /  \
         CO           C6H4       C=CH2   CO                       CO
        /  \              \     /       /  \                     /  \
   C6H4     CH-------------C-----------CH     C6H4    +   C6H4       CH2
        \  /                           \  /                      \  /
(X)      C                              C                         CO
         ||                             ||
         C                              C
        /  \                           /  \
      OC    CO                       OC    CO
        \  /                           \  /
        C6H4                           C6H4
```

(7) Mircea Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, I, p. 18-40; 1926, p. 112-128; 1927, p. 210-229; 1927, p. 250-284.

L'existence de telles réactions de substitution a été aussi démon trée dans des recherches antérieures (8).

Si la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone correspond géné tiquement à ces phénomènes de réaction, on devrait alors s'attendr à ce que par l'action directe de la biindone sur la méthylène-biin done, l'on *puisse isoler aussi le produit* intermédiaire d'addition XI

C'est ce que l'expérience confirme ; en effet en faisant agir l biindone « in statu nascendi » (indanedione en solution pipéridi nique) sur la méthylène-biindone en solution xylénique, on a isol la méthylène-indanedionylidène-indanedione-biindone (XI). Cett substance inconnue jusqu'à présent fond à 220°. Ces dernièr réactions nous montrent que parmi les deux doubles liaisons éthy léniques de la méthylène-biindone, la plus active est celle intern (celle appartenant aux deux cycles), et cela ressort des donnée suivantes :

a) L'addition de la biindone à la méthylène-biindone ne pourrai conduire à priori qu'à la méthylène-indanedionylidène-indanedion biindone (XI) ou à son isomère la méthylène-bis-biindone (XII) :

```
                          CO
                         /  \
        CO         C6H4      C=CH2    CO                         O
      /    \          \     /        /  \                        ||
  C6H4      CH---------C-----------CH    C6H4                    C
      \    /                         \  /                      /   \
(XI)    CO                            C            <--     C6H4     C=CH2     (IX)
                                      ||                       \   /
                                      C                          C
                                    /   \                        |
                                  OC     CO                      C
                                    \   /                      /   \
                                    C6H4                    O=C     C=O
                                                               \   /
                                                               C6H4

                      CO                        CO
                    /    \                    /    \
               C6H4       CH------CH2------CH       C6H4
                    \    /                    \    /
                      C                         C
(XII)      -->        ||                        ||
                      C                         C
                    /   \                     /   \
                  OC     CO                 OC     CO
                    \   /                     \   /
                    C6H4                      C6H4
```

b) L'expérience montre que le produit d'addition de la biindon n'est pas identique avec la méthylène-bis-biindone déjà connue (9

c) La relation génétique entre la méthylène-biindone (IX) et l méthylèneindanedionylidène-bis-biindone (X) n'est possible que pa l'intermédiaire de la méthylène-indanedionylidène-indanedione biindone (XI).

(8) Mircea Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, I, p. 54-59 ; 192 p. 210-239 ; 1927, p. 250-284.

(9) Mircea Ionescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. 3 p. 230-239.

Le fait que la méthylène-biindone est capable de donner des produits d'addition avec la biindone, nous fait penser que cette substance pourrait donner aussi des produits d'addition avec d'autres substances à hydrogène mobile méthylénique.

Des recherches entreprises dans ce but nous ont montré que les dérivés à hydrogène mobile méthylénique, dont l'activité chimique est plus petite que celle de la biindone, ne sont pas capables, dans les mêmes conditions, de donner des produits d'addition avec la méthylène-biindone. En effet l'étude de l'action de l'acétylacétone, de la diméthyldihydrorésorcine et de la phénylméthylpyrazolone sur la méthylène-biindone, en solution xylénique et avec de la pipéridine comme catalyseur, montre que l'on ne peut isoler aucun produit d'addition; dans ces cas aucun phénomène n'a eu lieu entre les composants mis en réaction.

Le fait que les substances à hydrogène mobile méthylénique, spécifiées ci-dessus, ne sont pas capables, par différence avec la biindone, de s'additionner à la méthylène-biindone n'a rien de surprenant.

Cette différence de comportement chimique correspond au double fait, que d'une part « *la modification des propriétés additives d'un système conjugué dépend non seulement de l'effet perturbateur des différents groupements (substituants), greffés autour du système conjugué, mais aussi de la nature et de la structure du corps additionné* (10), et d'autre part, que parmi les substances à hydrogène mobile méthylénique, la biindone a l'activité chimique et la capacité d'addition la plus grande *(loc. cit.)*.

4° *L'étude de l'action de la désoxybenzoïne, de l'indène et du fluorène sur l'hexaméthylènetétramine*, montre que ces substances ne sont pas capables de décomposer l'hexaméthylènetétramine.

Partie expérimentale.

1° *Action de l'indane-dione sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique.*

Formation de la méthényle-bis-indanedione (IV).

A la solution bouillante d'un gramme d'hexaméthylènetétramine, dans 60 cc. d'alcool absolu, on ajoute 6 gr. d'indanedione et on chauffe au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant 15 minutes; pendant la réaction il dégage de l'ammoniaque. On filtre ensuite immédiatement la méthényle-bis-indanedione qui s'est déposée. Rendement 3gr,2.

L'ébullition avec environ 100 cc. d'acide acétique dissout les impuretés et laisse insoluble environ 1gr,5 de méthényle-bis-indanedione à l'état d'une masse cristalline d'un rouge brique, fondant à 302-303°.

(10) Mircea V. Ionescu, Sur les systèmes conjugués : Facteurs perturbateurs du champ de valence, IIIe note, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, (sous presse).

Recristallisée du nitrobenzène la substance ne modifie pas son point de fusion et se présente en fines aiguilles soyeuses.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1038$; CO^2, $0^{gr},2868$: H^2O, $0^{gr},0304$. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^4$: C 0/0, 75,49; H 0/0, 3,31. — Trouvé : C 0/0, 75,35; H 0/0, 3,25

La substance, obtenue de cette manière (même celle non cristallisée du nitrobenzène), se montre identique avec la méthényle-bis-indanedione, obtenue par Errera *(loc. cit.)*, en faisant agir l'éther orthoformique sur l'indanedione (épreuve du mélange, même coloration, même facies cristallin, même solubilité hypsochrome dans les alcalis).

Nous faisons l'observation que cette méthode permet d'obtenir la substance à l'état de pureté avec une grande rapidité (une heure tout au plus) et avec de bons rendements (environ 25 0/0 de la théorie

2° *Action de l'indanedione sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcool-pipéridinique.*

Formation de la méthényle-bis-indanedione et de dérivés de la biindone.

A la solution bouillante d'un gramme d'hexaméthylènetétramine, dans 20 cc. d'alcool absolu, on ajoute 5 gouttes de pipéridine et ensuite une solution bouillante de $1^{gr},7$ d'indanedione, dans 50 cc. d'alcool absolu. On chauffe immédiatement au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant 20 minutes et on filtre ensuite le produit insoluble de la réaction, qui s'y est formé. Celui-ci, lavé avec un peu d'alcool sur le filtre, est chauffé avec 60 cc. pyridine et ensuite filtré de nouveau :

a) Sur le filtre reste insoluble environ $0^{gr},5$ de méthényle-bis-indanedione pure (point de fusion 302°, soluble en jaune dans les alcalis, coloration de la substance).

b) A la solution pyridique limpide et bouillante on ajoute petit à petit pendant une heure 300 cc. de benzine, en maintenant la solution en ébullition. On laisse ensuite la solution benzine-pyridique refroidir et reposer jusqu'au lendemain. Cette solution sépare encore un gramme de la méthényle-bis-indanedione, qui bouillie avec 30 cc. d'acide acétique devient pure et fond à 302°.

La solution, ainsi débarrassée de la méthényle-bis-indanedione, précipitée par l'eau, sépare environ $0^{gr},4$ d'une substance qui, filtrée et recristallisée de l'acide acétique glacial, se présente comme une substance jaune (fines aiguilles) fondant à 235°. Cette substance qui ne paraît pas être unitaire, se dissout peu dans l'alcool avec une coloration rose (énolisation) et dans les alcalis avec une coloration rouge violette, (comme les dérivés de monosubstitution de la biindone.

3° *Action du sulfate diméthylique sur la méthényle-bis-indanedione*

Formation de l'éther méthylique de la méthényle-bis-indanedione (V) ainsi que de l'anhydrodérivé de la méthylène-bis-indanedione (VII)

2 gr. de méthényle-bis-indanedione sont suspendus dans 40 cc. de KOH 50 0/0 et ensuite traités avec 4 gr.-mols de sulfate diméthylique.

on bouche le ballon et on agite pendant trois heures. Le produit de la réaction refroidi est versé dans un litre d'eau, on agite et on laisse reposer jusqu'au lendemain. On filtre ensuite la masse insoluble, on la lave avec de l'eau sur le filtre, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines, et on recristallise dans l'acide acétique. La masse cristalline déposée est formée par la méthényle-bis-indanedione non transformée; dans les eaux-mères acétiques on trouve l'éther (V), qui se sépare à l'état cristallin quand on ajoute un tiers de son volume d'eau à la solution bouillante d'acide acétique. L'éther se présente comme une poudre cristalline rose fondant à 274°.

Analyses. I. — Subst., $0^{gr},1001$; CO^2, $0^{gr},2781$; H^2O, $0^{gr},0391$; C 0/0, 75,76; H 0/0, 4,34.
II. — Subst., $0^{gr},1030$; CO^2, $0^{gr},2862$; H^2O, $0^{gr},0372$; C 0/0, 75,78; H 0/0, 4,01. — Calculé pour $C^{20}H^{12}O^4$: C 0/0, 75,95; H 0/0, 3,79.

Propriétés. — La substance est insoluble dans les alcalis.

Observation — En effectuant la méthylation dont nous avons parlé, avec 8 gr.-mols de sulfate diméthylique il se forme, à côté de l'éther (V) aussi l'anhydrodérivé de la méthylène-bis-indanedione (VII), qui se sépare à l'état de pureté, par recristallisation dans l'acide acétique, du produit brut de la réaction. Dans ce cas l'anhydrodérivé se dépose à l'état de pureté, par refroidissement de la solution acétique bouillante et limpide ; dans les eaux acétiques de cristallisation se trouve l'éther (V), qui se sépare comme ci-dessus.

L'anhydrodérivé (VII) est une substance cristalline formée de fines aiguilles soyeuses et jaunes, fondant à 232-234°.

Analyses. I. — Subst., $0^{gr},1003$; CO^2, $0^{gr},2936$; H^2O, $0^{gr},0311$; C 0/0, 79,83; H 0/0, 3,44.
II. — Subst., $0^{gr},1007$; CO^2, $0^{gr},2958$; H^2O, $0^{gr},0309$; C 0/0, 80,10; H 0/0, 3,41. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^3$: C 0/0, 79,72; H 0/0, 3,49.

Propriétés. — Comme sa constitution le démontre, la substance est insoluble dans les alcalis. Cependant sa solution pyridique est colorée en olive orangée, quand on ajoute des alcalis; cette coloration se forme plus vite à chaud. La substance peut de même être cristallisée aussi de la pyridine.

4° *Action de la phénylméthyle-pyrazolone sur l'hexaméthylène-tétramine en solution alcoolique.*

Formation de la méthényle-bis-phénylméthylpyrazolone (VIII).

A la solutiou bouillante de 4 gr. d'hexaméthylènetétramine, dans 90 cc. d'alcool absolu, on ajoute 15 gr. de phénylméthylpyrazolone et on chauffe au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant une heure et demie. Le produit de la réaction, refroidi, est versé dans 1000 cc. d'eau et agité ; après environ deux heures de repos on filtre la méthényl-bis-phénylméthylpyrazolone séparée (environ

9 gr.). Celle-ci, séchée et recristallisée dans le minimum d'alcool, devient pure et fond à 180°.

La méthényl-bis-phénylméthylpyrazolone ainsi obtenue, est identique avec le produit obtenu par Claisen, en faisant agir l'éther orthoformique sur la phénylméthylpyrazolone et avec le produit obtenu par Knorr, en faisant agir le chloroforme sur la même phénylméthylpyrazolone (*loc. cit.*); cette identité ressort des données suivantes : l'identité du point de fusion des produits et l'épreuve du mélange, leur solubilité dans les alcalis, ainsi que le fait que ces produits ont le même facies cristallin (de l'alcool, éther acétique, toluène, xylène, etc.).

Sel monosodique de la méthenyle-bis-phénylméthyle-pyrazolone. — A la solution alcoolique d'éthylate de sodium ($0^{gr},3$ de sodium dans 15 cc. d'alcool absolu on ajoute deux grammes de méthényle-bis-phénylméthyle-pyrazolone et on chauffe au réfrigérant à reflux, pendant 20 minutes. De la solution, se sépare le sel de sodium du méthényle-bis-dérivé (VIII); celui-ci filtré, lavé à l'alcool, séché et ensuite bouilli avec de la benzine, se présente comme une poudre cristalline jaune et pure.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1200$; SO^4Na^2, $0^{gr},0256$. — Trouvé : Na 0/0, 6,8 — Calculé pour $C^{21}H^{17}O^{2}N^{4}Na$: Na 0/0, 6,05.

Ce sel se dissout dans l'eau avec une coloration jaune.

Observation. — La méthényle-bis-phénylméthylpyrazolone, qui par conséquent peut être synthétisée soit par la méthode ci-dessus, soit par celle de Claisen ou de Knorr, s'obtient à l'état de pureté, avec les meilleurs rendements par la méthode de Claisen (70 0/0 de la théorie).

5° *Action de la biindone sur l'hexaméthylènetétramine en solution xylénique.*

Formation de la méthylène-biindone (IX) et de la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone (X).

A la solution bouillante de 10 gr. de biindone dans 120 cc. de xylène on ajoute 3 gr. d'hexaméthylènetétramine : immédiatement a lieu un fort dégagement d'ammoniaque. On chauffe ensuite au réfrigérant à reflux pendant 20 minutes, puis on refroidit et on filtre la masse violette foncée qui s'y est déposée. Celle-ci, bouillie avec 100 cc. d'alcool et additionnée d'acide chlorhydrique, jusqu'à une légère acidité, sépare la méthylène-biindone (IX), qui filtrée, lavée sur le filtre à l'eau, séchée et cristallisée dans le minimum d'acide acétique, devient presque pure, fondant à 238°. Rendement $1^{gr},6$. Recristallisée dans l'acide acétique (analyse I), ensuite dans le minimum de xylène (analyse II) et de nouveau dans l'acide acétique (analyse III), la substance se sépare à l'état de pureté parfaite et se présente comme une masse de fines aiguilles soyeuses jaune pâle, fondant à 240°.

Analyses. I. — Subst., $0^{gr},1112$; CO^2, $0^{gr},3230$; H^2O, $0^{gr},0336$; C 0/0, 79,22 ; H 0/0, 3,65.
II. — Subst., $0^{gr},1003$; CO^2, $0^{gr},2938$; H^2O, $0^{gr},0320$; C 0/0, 79,88 H 0/0, 3,54.
III. — Subst., $0^{gr},1010$; CO^2, $0^{gr},2950$; H^2O, $0^{gr},0320$; C 0/0, 79,65 ; H 0/0, 3,52. — Calculé pour $C^{19}H^{10}O^3$: C 0/0, 79,72 ; H 0/0, 3,49.

Propriétés. — La substance est insoluble dans les alcalis aqueux ou l'ammoniaque alcoolique. Dans les alcalis-alcooliques elle se dissout (plus vite à chaud) avec une coloration jaune orangée, d'où il précipite une substance intensivement jaune. La solution ou la suspension alcool-pyridique ou pipéridinique de la substance donne, quand on ajoute des alcalis concentrés, une intense coloration bleu indigo, qui vire (plus vite à chaud) vers le violet, en déposant une substance intensivement jaune.

Dans les eaux-mères xyléniques, d'où s'est séparée la méthylène-biindone, on trouve la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone (X), qui se sépare par précipitation avec la benzine. Celle-ci filtrée et séchée (Rend[t] $0^{gr},8$) est dissoute dans le minimum de toluène bouillant ; à la solution toluénique bouillante ou ajoute un volume trois fois plus grand d'alcool et ensuite on le refroidit ; immédiatement il se sépare $0^{gr},6$ du dérivé (X) en paillettes luisantes, rose brique, fondant à 237°. Celui-ci recristallisé de l'acide acétique devient pur et fond à 234°.

Analyses. I. — Subst., $0^{gr},1043$; CO^2, $0^{gr},3069$; H^2O, $0^{gr},0356$; C 0/0, 80,25 ; H 0/0. 3,79.
II. — Subst., $0^{gr},1054$; CO^2, $0^{gr},3102$; H^2O, $0^{gr},0357$; C 0/0, 80,26 ; H 0/0, 3,76. — Calculé pour $C^{46}H^{24}O^7$: C 0/0, 80,23 ; H 0/0, 3,49.

De nouvelles cristallisations daus le chloroforme et ensuite dans l'alcool ne modifient pas ni le point de fusion, ni la composition centésimale de la substance.

Propriétés. — La solution alcool-pyridique de la substance donne avec les alcalis une coloration émeraude. La solution orangée pyridique ou benzénique de la substance, précipite, quand on ajoute de l'ammoniaque concentré ou alcoolique, un dérivé jaune pâle ; de la même manière que l'ammoniaque se comporte la pipéridine et la diméthylamine.

6° *Action de la biindone naissante sur la méthylène-biindone.*

Formation de la méthylène-indanedionylidène-indanedione-biindone (XI).

A la solution bouillante de $4^{gr},5$ de méthylèue-biindone daus 60 cc. de xylène, on ajoute une solution bouillante de 5 gr. indanedione dans 60 cc. d'alcool absolu et ensuite immédiatement 6 gouttes de pipéridine ; on chauffe ensuite au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant 4 heures.

On neutralise la pipéridine avec quelques gouttes d'acide acétique, on refroidit le produit de la réaction et on filtre, après

quelques heures de repos, la méthylène-indanedionylidène-indanedione-biindone, qui s'y est déposée (Rend[t] environ 4 gr.) Les eaux-mères de la réaction, laissées reposer jusqu'au lendemain, dépose encore environ un gramme de dérivé (XI).

Le méthylène-dérivé (XI) ainsi séparé, est lavé avec un peu d'alcool et ensuite cristallisé premièrement dans l'acide acétique, ensuite dans le chloroforme et de nouveau dans l'acide acétique : on obtient ainsi la substance à l'état de pureté, cristalline (écailles), et d'une coloration jaune orangé, fondant à 220°.

Analyses. I. — Subst., $0^{gr},1081$: CO^2, $0^{gr},3165$; H^2O, $0^{gr},0345$; C 0/0, 79,85 ; H 0/0, 3,53.
II. — Subst., $0^{gr},1010$; CO^2, $0^{gr},2951$; H^2O, $0^{gr},0313$; C 0/0, 79,68 ; II 0/0, 3,54. — Calculé pour $C^{37}H^{20}O^{6}$: C 0/0, 79,28 ; II 0/0, 3,57.

Propriétés. — La substance se dissout dans l'alcool et dans la pyridine avec une coloration rouge violette (énolisation), de même dans les alcalis. La solution pyridique de la substance précipite, quand on ajoute de l'ammoniaque concentré, un dérivé cristallin, insoluble dans l'eau, d'une coloration jaune pâle (presque incolore). La solution jaune benzénique de la substance vire vers l'olive quand on ajoute de l'alcool.

Ce comportement chimique, ainsi que la coloration et le point de fusion de la substance, la différencie, autant de la biindone, que de la méthylène-indanedionylidène-bis-biindone.

7° *Action de l'acétylacétone et de la diméthyldihydrorésorcine sur la méthylène-biindone en solution xylénique.*

A la solution bouillante de 5 gr. de méthylène-biindone, dans 70 cc. de xylène, on ajoute 5 gr. de la diméthyldihydrorésorcine ou 3 gr.-mols d'acétylacétone et 6 gouttes de pipéridine ; on chauffe au réfrigérant à reflux pendant 4 heures. Le produit de la réaction refroidi, neutralisé avec quelques gouttes d'acide acétique et laissé reposer jusqu'au lendemain, dépose environ $4^{gr},2$ de méthylène-biindone, qui recristallisée dans l'acide acétique, devient pure fondant à 239° (épreuve du mélange et propriétés). Les eaux-mères xyléniques, par concentration au tiers de son volume, déposent encore environ $0^{gr},5$ de méthylène-biindone.

Observation. — Dans ces conditions l'acétylacétone, ainsi que la diméthyldihydrorésorcine, n'ont pas réagi avec la méthylène-biindone, qui a été récupérée presque intégralement.

8° *Action de la phénylméthylpyrazolone sur la méthylène-biindone en solution xylénique.*

Comme dans le cas de l'acétylacétone et de la diméthyldihydrorésorcine, la phénybnéthylpyrazolone, dans les mêmes conditions, ne réagit pas avec la méthylène-biindone. Cependant, dans ce cas, à côté de la méthylène-biindone, qui est récupérée de la réaction, on obtient encore un produit, qui se dépose sur les parois du ballon. Ce produit dont la formation paraît correspondre à un

procès d'autocondensation de la phénylméthylpyrazolone a été obtenu de la manière suivante :

A la solution bouillante de 4^{gr},1 de méthylène-biindone dans 60 cc. de xylène on ajoute 4 gr. de phénylméthylpyrazolone et ensuite 8 gouttes de pipéridine ; on chauffe ensuite au réfrigérant à reflux pendant 4 heures.

Pendant la réaction (après environ deux heures), il commence à se déposer sur les parois du ballon une substance cristalline d'une couleur crème pâle. On décante ensuite le produit de la réaction :

a) De la solution xylénique, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, il se dépose, après quelques heures de repos, la méthylène-biindone, qui filtrée, bouillie avec de l'alcool et ensuite recristallisée dans l'acide acétique, devient pure fondant à 239-240° (épreuve du mélange et propriétés). Rendement 2^{gr},5 environ de substance pure.

b) Sur les parois du ballon, dans lequel on a effectué la réaction, il s'est formé un dépôt d'une substance cristalline crème, qui lavée avec de l'alcool et ensuite cristallisée dans l'acide acétique, se présente en une masse incolore de petits cristaux, fondant au-dessus de 290° avec décomposition. Recristallisée encore une fois dans l'acide acétique la substance ne modifie pas son point de fusion et son facies cristallin.

Analyses. I. — Subst., 0^{gr},1026 ; CO^2, 0^{gr},2564 ; H^2O, 0^{gr},0393 ; C 0/0, 68,15 ; H 0/0, 4,25.
II. — Subst., 0^{gr},1059 ; CO^2, 0^{gr},2672 ; H^2O, 0^{gr},0512 ; C 0/0, 68,81 ; H 0/0, 5,37.
III. — 0^{gr},1008 subst. ont donné 14^{cc},2 N^2 ; T = 23° ; P. = 739^{mm},5 ; N 0/0, 15,35.
IV. — 0^{gr},1005 subst. ont donné 14^{cc},1 N^2 ; T = 20°,5 ; P = 780^{mm},6 ; N 0/0, 15,25. — Calculé pour $C^{30}H^{28}O^2N^6 + CH^3COOH$: C 0/0, 68,08 ; H 0/0, 5,69 ; N 0/0, 14,90.

Propriétés. — La substance se dissout dans les alcalis sans coloration ; de même elle se dissout facilement dans l'acide acétique, le xylène, le toluène. Elle est difficilement soluble dans le benzène et surtout dans l'alcool même à l'ébullition.

Observation. — Sur la formation de cette substance nous reviendrons sous peu.

9° *Action de la désoxybenzoïne, du fluorène et de l'indène sur l'hexaméthylènetétramine en solution alcoolique.*

A la solution bouillante d'un gramme d'hexaméthylènetétramine dans 25 cc. d'alcool absolu, on ajoute 5 gr. de désoxybenzoïne et on chauffe ensuite au bain-marie au réfrigérant à reflux pendant deux heures. On laisse le produit de la réaction reposer pendant 24 heures et on filtre ensuite la désoxybenzoïne, qui s'y est déposée à l'état de pureté fondant à 60°. Rendement 3^{gr},5. La solution alcoolique filtrée, additionnée d'un égal volume d'eau, dépose le reste de la désoxybenzoïne, qui est purifiée par cristallisation de l'alcool.

Rendement 1 gr. Dans la solution alcoolique-aqueuse on trouve

l'hexaméthylènetétramiue, qui est mise en évidence, en traitant cette solution avec la diméthyldihydrorésorcine (voir la note précédente).

Observations. — Dans ces conditions l'hexaméthylène n'a pas réagi avec la désoxybenzoïne. Si au lieu de la désoxybenzoïne, on met en réaction le fluorène ou l'indène, on constate de même que ces substances ne décomposent pas l'hexaméthylènetétramine, les composants de la réaction étant récupérés de la même façon.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Cluj (Roumanie

N° 84. — α-Triméthyl- et tétraméthylcyclohexanones. — Séparation de cétonea par oximation fractionnée

par M. R. CORNUBERT.

(9.4.1927.)

Le présent travail s'est imposé à nous pour différentes raisons : d'abord nous désirions obtenir de la triméthylcyclohexanone pure eu vue d'une synthèse et pour établir si l'aldehyde benzoïque réagit ou ne réagit pas avec cette cétone (1), ensuite nous voulions disposer de tétraméthylcyclohexanone pure pour l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur cette substance (2); enfin, ayant établi le mécanisme de la fixation d'un deuxième groupe méthyle sur l'α-méthylcyclohexanone (2), nous voulions déterminer le schéma de l'alcoylation supérieure. Nous avons en effet montré que la monoallylation de la cyclohexanone et de ses dérivés β- et γ-méthylés, et à un moindre degré l'allylation de l'α-méthylcyclohexanone, engendrent simultanément les dérivés α-allylés et α-diallylés, laissant naturellement une certaine quantité de cétone initiale inaltérée (3) Nous avons par suite cherché à établir si la méthylation de l'α.α-diméthylcyclohexanone formée en grande abondauce lors de la première méthylation, allait nous donner un mélange très riche en triméthylcyclohexanone ou un mélange en quantités moins dissemblables de tri- et de tétraméthylcyclohexanones (4). La première possibilité était d'ailleurs la plus vraisemblable, car M. Haller et nous-même avons eu l'occasion de constater que l'ultime méthylation de l'α-méthylcyclohexanone est nettement plus difficile que les précédentes.

L'isolement de ces deux cétones à l'état de pureté a permis aussi de faire face à cette dernière question en faisant aboutir à des dérivés cristallisés caractéristiques de ces substances, ce qui a rendu possible l'analyse de la triméthylcyclohexanone d'alcoylation.

Le problème de l'obtention de la tétraméthylcyclohexanone pure a été résolu le premier en utilisant le fait que cette cétoue ne donne

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Bull.*, 1926 (4), t. **39**, p 358.
(2) A. Haller et R. Cornubert, *Bull.*, 1927 (4), t. **41**, p. 367.
(3) R. Cornubert, *Ann. de Ch.*, 1921, t. **16**, p. 141.
(4) Autrement dit, y a-t-il ici encore tendance à la formation d'un groupe géminé.

que très difficilement son oxime ; une oximation fractionnée a conduit au résultat cherché. Celui de la préparation de la triméthylcyclohexanone presque pure a été résolu avant tout par oximation fractionnée, mais encore par cristallisation fractionnée de mélanges d'oximes de di- et de triméthylcyclohexanones, la première méthode étant nettement la meilleure.

Nous allons décrire l'isolement de ces deux cétones, puis nous verrons le mécanisme de la méthylation supérieure de l'α-méthylcyclohexanone.

Tétraméthylcyclohexanone.

Nous avons indiqué récemment dans un mémoire publié avec M. A. Haller (2) que la tétraméthylcyclohexanone brute d'alcoylation obtenue par distillation fractionnée puis épurée par battage avec de l'acide sulfurique et rectifiée, donnait une cétone passant à 185-186° (c) sous 770 mm. répondant à la composition de la tétraméthylcyclohexanone.

Nous nous sommes demandé si cette cétone était rigoureusement pure. Ne sachant pas alors caractériser la triméthylcyclohexanone en présence de tétraméthylcyclohexanone, nous avons recherché la diméthylcyclohexanone dans la cétone tétraméthylée de point d'ébullition constant et n'avons pas été peu surpris de trouver une petite quantité de dérivé α.α. 10 gr. de cette cétone ont permis d'isoler 0gr,1 de benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone, soit 0gr,06 de cétone diméthylée, soit 0,6 0/0 environ (au moins). Il devenait évident que cette tétraméthylcyclohexanone devait également contenir de la triméthylcyclohexanone et il fallait éliminer ces homologues inférieurs.

En nous appuyant sur une précédente observation (3) nous avons pu résoudre ce problème. L'expérience nous a montré que l'accumulation progressive de groupes alcoyle en α par rapport au carbonyle, diminue l'activité de ce groupe : la cyclohexanone et l'α-allylcyclohexanone donnent leur oxime à froid en milieu aqueux, l'α.α-diallylcyclohexanone ne l'engendre qu'à l'ébullition de l'alcool, l'α.α.α' et l'α.α.α'.α' tri- et tétrallylcyclohexanones n'en ont pas fourni. Nous avons par suite pensé que l'activité fonctionnelle des cétones polyméthylées devait diminuer à mesure qu'augmentait la charge des atomes de carbone en α ; c'est en effet ce que nous avons observé, la méthode de l'oximation fractionnée nous a conduit au résultat cherché.

166 grammes de tétraméthylcyclohexanone passant à 99-101° sous 57 mm. ont été divisés en deux fractions par une nouvelle distillation : 99-100° : 70 gr. et 100-101° : 93 gr.; chacune de ces deux fractions a été soumise au traitement suivant. On traite par le chlorhydrate d'hydroxylamine en quantité égale à la moitié de la quantité théorique en présence d'acétate de sodium au sein de l'alcool ordinaire en faisant bouillir pendant 8 heures ; la cétone restée intacte est soumise à de nouvelles oximations en chauffant à l'ébullition de l'alcool pendant 20 heures effectives avec la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de

sodium. La séparation de la cétone n'ayant pas réagi et de l'oxime formée, est réalisée par simple distillation à la colonne; la séparation est particulièrement nette à partir de la seconde oximation qui donne immédiatement de l'oxime de tétraméthylcyclohexanone presque pure; la cétone distille sensiblement à point fixe à 80° environ sous 23 mm. et, quand cette dernière a fini de distiller, le contenu du ballon de distillation se prend en masse. C'est l'oxime cherchée qu'on reprend à l'alcool pour cristallisation. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

	Portion 99-100°			Portion 100-101°		
Oximation N°ˢ	1	2	3	1	2	3
Cétone traitée...	70gr	50gr	26gr	93gr	66gr	32gr
Cétone inaltérée.	50	26	14	66	32	19
Oxime brute....	21	26	10	27	34	15
Fractionnement de l'oxime :						
Portion N° 1	9gr	18gr	6gr	13gr	23gr	10gr
F.....	100-105°	148-149°	148-149°	131-133°	146-147°	148-149°
— N° 2	3	3	3	7	4	1
F.....	90-100	139-140	145-146	90-105	136-139	145-147
— N° 3	3	4	1	5	6	3
F.....	80-85	résidu	résidu	résidu	résidu	résidu

Les fractions de point de fusion au moins égal à 130° ont été purifiées par cristallisation fractionnée dans l'alcool ordinaire et finalement on a obtenu 80 grammes d'oxime fondant à 148°,5 soit 151°,5 (corr.), substance peu soluble dans l'alcool froid. (*Analyse.* — Trouvé : N 0/0, 8,5 ; th. : N 0/0, 8,3). C'est donc l'oxime de la tétraméthylcyclohexanone.

Cette oxime a été hydrolysée, mais comme il fallait s'y attendre, cette oxime s'étant formée plus difficilement que celle des homologues inférieurs, son hydrolyse a été relativement pénible; 75 grammes d'oxime, traités par 500 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0, n'ont été hydrolysés qu'au bout de 15 minutes d'agitation au bain-marie bouillant (la décomposition de l'oxime de la diméthylcyclohexanone se réalise en quelques minutes à 80°). Il a été ainsi obtenu une tétraméthylcyclohexanone répondant aux constantes suivantes :

$$Eb_{735} = 182° \text{ soit } 184° \text{ (corr.)}. \qquad Eb_{30} = 86°$$

$$d_4^{15,5} = 0,8920 \qquad n_D^{15,5} = 1,4484$$

R.M. trouvé : 46,25. Calculé : 46,19. $EM_D = +0,06$ (5)

(5) Les constantes précédemment trouvées, ramenées à 15°,5 étaient $d = 0,8955$-$0,8964$; $n_D = 1,4481$-$1,4483$ (A. HALLER, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1199; R. CORNUBERT, référence n° 3).

Comme M. Haller l'a déjà indiqué (6), cette cétone ne donne pas de semicarbazone ; la cétone mise à bouillir pendant 15 heures en milieu alcoolique n'a pas conduit à la moindre trace de dérivé cristallin tandis que la semicarbazide a engendré un peu d'hydrazodicarbonamide F. 250° (corr.) (7).

Triméthylcyclohexanone.

La triméthylcyclohexanone de formule :

$$\text{CHCH}^3 \quad \text{CO} \quad \text{C(CH}^3)^2$$

a été isolée par H. Masson (8) qui l'a extraite de l'essence de la gomme labdanum et lui a assigné les constantes suivantes :

$Eb_{10} = 66\text{-}67°$ $\quad$ $Eb = 178\text{-}179°$

$d_0 = 0{,}922$ $\quad$ $n_D^{25} = 1{,}4494$ $\quad$ $(\alpha)_D = \pm 0$

Oxime, F. : 106°. $\quad$ Semicarbazone, F. : 220-221°

Pour ce travail nous sommes parti de triméthylcyclohexanones brutes passant les unes à 174-176°, les autres à 176-178° ; cette matière première pouvait à priori renfermer les quatre cétones suivantes :

			Oxime	Semi-carbazone
αα-diméthylcyclohexanone.	Eb. (c.)	171°	F. 93°	F. 196°
αα'-di — — .	(c.)	174	118 (9)	196
ααα'-tri — — .	(n.c.)	178-179°	106	220-221°
ααα'α'-tétra — — .	(c.)	184°	148	»

Comme il a déjà été indiqué, nous avons tout d'abord cherché à isoler la cétone triméthylée par cristallisation fractionnée des oximes des produits bruts ; nous avons ensuite utilisé le procédé de l'oximation fractionnée. La tétraméthylcyclohexanone ne donnant pas de semicarbazone, il nous avait également paru intéressant d'essayer des productions fractionnées de semicarbazone, l'expérience nous a montré que ce procédé n'est pas à retenir dans le cas présent car une partie de la semicarbazide se convertit en hydrazodicarbonamide.

(6) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1199.
(7) Thiele, *Lieb. Ann.*, 1892, t. 270, p. 45 ; Curtius, *D. ch. G.*, 1894, t. 27 p. 57.
(8) H. Masson, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 517.
(9) La forme trans aurait une oxime fondant à 85° (Skita, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2234).

A. *Essai d'isolement par cristallisation fractionnée des oximes.*

75 gr. de triméthylcyclohexanone brute distillant de 174 à 176° ont été transformés en oxime et celle-ci a été soumise à une série de cristallisations fractionnées qui ont permis d'isoler quelques grammes de matière fondant à 99-100°. De la même manière 50 gr. de triméthylcyclohexanone brute passant à 176-178° ont conduit à quelques grammes d'oxime fondant à 99-100°. Ces deux produits, soumis à une série de cristallisations dans l'alcool, ont finalement donné 6 gr. d'oxime fondant d'une manière fixe à 103-103°,5.

B. *Isolement par oximation fractionnée.*

Cette méthode a été appliquée d'une part à une triméthylcyclohexanone brute passant à 174-176°, d'autre part à une triméthylcyclohexanone brute distillant à 176-178°.

a). *Traitement de la triméthylcyclohexanone 174-176°.*

Cet échantillon représentait 85 grammes de matière. Sur une petite quantité nous avons dosé les diméthylcyclohexanones. A cet effet 10 grammes de cétone ont été mélangés à 7 gr. de benzaldéhyde et traités par l'acide chlorhydrique à la manière habituelle. Le résultat de ce dosage a été le suivant :

Cétone régénérée ; 4 gr.

Benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone brute : 7 gr. (dont il a été extrait $4^{gr},7$ de combinaison benzylidénique cristallisée).

Combinaison tétrahydropyronique brute de l'α.α'-diméthylcyclohexanone : 2 gr. dont il a été extrait $0^{gr},4$ de combinaison tétrahydropyronique pure.

Un calcul approximatif conduit à admettre 45 0/0 de cétones diméthylées dans la cétone brute.

Première oximation. — En nous appuyant sur ce dosage les 75 gr. restants ont été traités par la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine correspondant à 50 0/0 de la quantité nécessaire. Il était en effet indispensable de majorer légèrement le résultat du précédent dosage, car la combinaison d'une cétone et d'une aldéhyde n'est jamais rigoureusement complète. Le traitement habituel (ébullition de 4 heures en milieu alcoolique) a conduit à un mélange de cétone et d'oxime qui ont été séparées par distillation fractionnée, ce qui, sous 50 mm. a donné les trois portions suivantes :

70-100... 38 gr. 100-140... 4 gr. 144°... 28 gr.

L'oxime a été soumise à une cristallisation fractionnée dans l'alcool ordinaire, ce qui a conduit à trois fractions présentant les caractéristiques suivantes :

Suintement........	71°	65°	50°
Fusion............	77-81°	67-68°	55-60°

Tous ces points de fusion sont inférieurs à l'un quelconque de

ceux des oximes pures. Pour nous rendre compte de la valeur d'enrichissement de cette première oximation, les 23 gr. de matière représentant ces trois portions ont été hydrolysés, ce qui a fait régénérer 16 gr. de cétone passant à 86-87° sous 71 mm. L'analyse de cette cétone régénérée a été faite à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; le résultat de cette analyse a été le suivant :

Cétone non combinée : 4 gr.

Benzylidène-α.α-diméthylcyclohexanone brute : 19 gr. dont il a été extrait 15 gr. de combinaison cristallisée.

Résidu de 3 grammes dont il a été extrait 2 gr. de combinaison benzylidénique et 0gr,3 de combinaison tétrahydropyronique de l'α.α'-diméthylcyclohexanone.

La première oximation a donc éliminé la majeure partie de la cétone diméthylée.

Deuxième oximation. — Les 38 gr. de cétone non transformée en oxime lors du premier traitement, ont été considérés comme triméthylcyclohexanone pure et traités par la quantité ainsi calculée de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium en milieu alcoolique en faisant bouillir pendant 6 heures. Le mélange de cétone et d'oxime ainsi obtenu, a fourni 30 gr. d'oxime et 6 gr. de cétone. Une cristallisation fractionnée de l'oxime dans l'alcool a donné les portions suivantes :

23 gr. F. 99-100°; 4 gr. F. 89-90° ; 1 gr. F. 80-85°.

Ces 23 gr. ont été soumis à une série de cristallisations fractionnées dans l'alcool. Elles ont très péniblement permis d'isoler 12 gr. d'oxime fondant à 103° et 6 gr. fondant à 101-102°.

Troisième oximation. — Les 6 gr. de cétone n'ayant pas réagi, ont été encore traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine dans les mêmes conditions, mais en faisant bouillir pendant 15 heures. Par précipitation par l'eau on a obtenu 3 grammes d'oxime ; cette dernière, dissoute dans l'alcool, a fourni un premier dépôt fondant à 110-120° et un deuxième fondant à 97-100°. Le premier dépôt, remis à cristalliser dans le même solvant, a donné des têtes fondant à 130-131° ; le point de fusion tendait donc vers celui de l'oxime de la tétraméthylcyclohexanone.

Quatrième oximation. — Les 2 gr. de cétone laissés par la troisième oximation ont été soumis à un ultime traitement en faisant bouillir pendant 20 heures. L'oxime ainsi engendrée (1 gr.) a été divisée en deux fractions, l'une fondant à 135-136°, l'autre à 110-130°. La première, remise à cristalliser, a fondu à 143-144° et cette dernière matière, mélangée avec de l'oxime de la tétraméthylcyclohexanone fondant à 148°, a conduit au point de fusion 145-146°.

Il y a donc une petite quantité de tétraméthylcyclohexanone dans la triméthylcyclohexanone brute examinée ; cette méthode de l'oximation fractionnée, associée à la méthode à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, nous a donc permis, sur 75 gr. de cétone brute, de caractériser l'α.α-diméthyl-, l'α.α'-diméthyl-, l'α.α.α'-triméthyl-, l'α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanones, la première et la troisième existant en quantités dominantes.

b) Traitement de la triméthylcyclohexanone 176-178°.

Dans ce traitement nous avons légèrement modifié notre mode opératoire. Nous avons tout d'abord éliminé les diméthylcyclohexanones à l'aldéhyde benzoïque par l'acide chlorhydrique. 35 gr. de matière, traités par 16 gr. d'aldéhyde, ce qui correspond au dosage précédent, ont laissé 22 gr. de cétone inaltérée et ont donné 12 gr. de benzylidène-α-α-diméthylcyclohexanone brute (dont il a été extrait 10 gr. de combinaison cristallisée) et 3 gr. de combinaison tétrahydropyronique brute de l'α.α'-diméthylcyclohexanone (dont il a été extrait 1gr,1 de produit pur).

Craignant que cette cétone contînt encore des diméthylcyclohexanones non combinées à l'aldéhyde, et de l'aldéhyde non fixée par le bisulfite lors de la régénération de la cétone non condensée, nous avons traité tout d'abord par 20 0/0 de la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous avons ainsi isolé 4 gr. d'oxime, qui, par cristallisation fractionnée dans l'alcool, ont fourni 1gr,5 d'oxime fondant à 100°. Les 16 gr. de matière subsistant après cette première oximation, ont été alors repris par la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine qui ont donné, par une ébullition de 6 heures, 9 gr. d'oxime dont il a été séparé 6gr,5 d'oxime fondant à 100-101°. Il est resté 3 gr. de cétone qui, traités par le chlorhydrate d'hydroxylamine pendant 15 heures, ont donné une oxime fondant à 138-140° ; cette portion contient donc aussi un peu de tétraméthylcyclohexanone.

Les deux nouvelles portions d'oxime fondant à 100-101° ont été reprises à l'alcool et ont conduit à 4 gr. d'oxime fondant à 102-103°.

C) *Isolement de la triméthylcyclohexanone.*

Toutes les oximes de point de fusion supérieur à 100° ont été reprises systématiquement et, par cristallisation dans l'alcool, on a finalement obtenu 13 gr. d'oxime fondant à 103-103°,5 et 6 gr. fondant à 102-103°. Nous trouvons donc comme point de fusion de l'oxime de l'α.α.α'-triméthylcyclohexanone 103-103°,5, soit 104,5-105° (corr.), soit un nombre légèrement inférieur à celui indiqué par Masson. L'hydrolyse de cette oxime a donné une cétone présentant les constantes suivantes :

$$Eb_{750} = 178° \text{ soit } 180° \text{ (corr.)} \qquad Eb_{21} = 75°$$

$$d_4^{17,5} = 0,9008 \qquad n_D^{17,5} = 1,4488$$

d'où : R.M. calculé : 41,57. Trouvé : 41,66. $E.M_D = +0,09$

Bien que nous ayons trouvé un point d'ébullition extrêmement fixe pour notre cétone, le point de fusion légèrement trop faible de l'oxime nous a fait nous demander si notre cétone était rigoureusement pure. Une analyse ne pouvant nous fournir la moindre indication, nous avons fait la semicarbazone de notre cétone et avons trouvé le nombre 216-217 (c) nombre également un peu plus faible que celui de Masson (une prise simultanée du point de fusion des deux échantillons aurait d'ailleurs seule eu une valeur réelle). Nous consi-

dérons donc notre triméthylcyclohexanone commue souillée d'une très petite quantité de diméthylcyclohexanone. Par contre notre indice de réfraction est en harmonie avec ceux trouvés pour les autres cétones homologues comme le montre le tableau suivant :

	Eb_c	d_4^{20}	n_D^{20}	$E.M_D$
$\alpha\alpha$.....	171°,5	0,9143	1,4480	— 0,10
$\alpha\alpha'$.....	174	0,9140	1,4479	— 0,10
$\alpha\alpha\alpha'$.....	180	0,8985	1,447[illegible]	+ 0,09
$\alpha\alpha\alpha'\alpha'$.....	184	0,8878	1,4464	+ 0,06

Le nombre de Masson, ramené à 20°, serait 1,4507.

Mécanisme de la méthylation supérieure de l'α-méthylcyclohexanone.

Les précédentes oximations fractionnées nous ont permis de voir que la triméthylcyclohexanone brute ne contient qu'une petite quantité de tétraméthylcyclohexanone, c'est-à-dire que le deuxième groupe géminé de la tétraméthylcyclohexanone n'a pas une grande tendance à se former par fixation simultanée de deux groupes méthyle, c'est-à-dire initialement par fixation simultanée de deux atomes de sodium. Pour établir définitivement le schéma général de l'alcoylation de l'α-méthylcyclohexanone, il nous reste à voir si la première méthylation n'engendre pas une petite quantité de triméthylcyclohexanone, car la tétraméthylcyclohexanone trouvée, outre sa génération directe possible à partir des deux diméthylcyclohexanones symétrique et dissymétrique, pourrait encore provenir éventuellement de cette triméthylcyclohexanone.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

NOTES DE LABORATOIRE

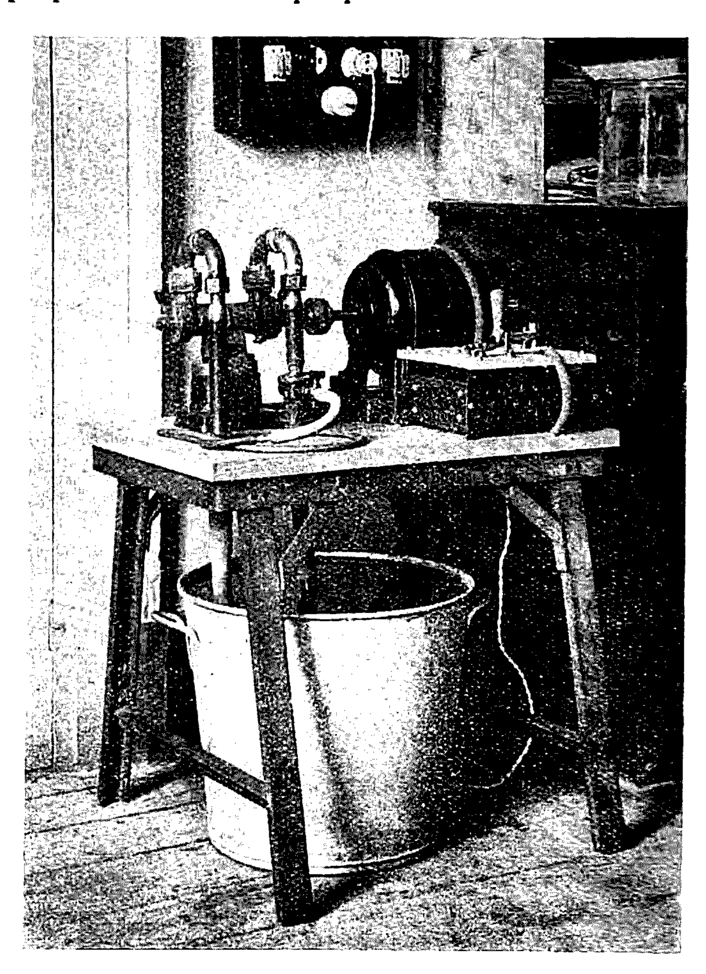
Utilisation des trompes à eau en l'absence de distribution d'eau sous pression; par C. TOURNEUX.

(20.4.1927.)

Il semble que les trompes à eau ne soient employées que dans les Laboratoires disposant de distributions d'eau sous une pression suffisante et peu variable.

J'ai vérifié qu'il est possible cependant, de faire fonctionner une trompe d'une manière parfaite, en la montant sur le tube de refoulement d'une pompe rotative.

La figure suivante représente un petit groupe moteur-pompe-trompe qui fonctionne avec quelques litres d'eau.



Les appareils (moteur, pompe et trompe) sont fixés sur une table basse (hauteur : 50 cm.). L'eau est aspirée par la pompe au fond d'un réservoir placé sous la table, et renvoyée dans ce réservoir par la trompe.

La pompe, entraînée directement par un moteur électrique de 1/4 de cheval-vapeur, est une pompe à vis à grande vitesse (Pompe S. A. M., type 10 F, débit: 1000 litres-heure; vitesse : 3000 tours-minute; hauteur manométrique : 25 m.) (1). Elle donne un écoulement de liquide très régulier.

La trompe est une trompe de Golaz de type courant (diamètre de l'orifice: 5 mm.; débit d'eau sous une pression de 10 m. : 480 litres-heure; vide : 60 litres-heure) (1).

(I) Indications des constructeurs.

Le tableau suivant permet de comparer les vitesses avec lesquelles la trompe vide un récipient de 1 litre, selon qu'elle est alimentée par le groupe moteur-pompe ou par une conduite de gros diamètre où la pression est de 18 m. d'eau. On a noté les différences de niveau du mercure dans un manomètre à air libre, à des intervalles de temps égaux (1 minute), à partir de l'instant initial où la communication est établie entre la trompe, le manomètre et le récipient.

Temps en minutes	Différences de niveau (en mm. de mercure)		
	a) Trompe sur la conduite	*b*) Trompe alimentée par la pompe. Force électromotrice aux bornes du moteur	
		220 volts	150 volts
0	0mm	0mm	0mm
1	711	703	616
2	727	727	696
3	730	730	720
4	730	730	727
5	»	»	729
6	»	»	730

D'après ces résultats, le groupe moteur-pompe employé est pratiquement équivalent à une conduite de gros diamètre où la pression de l'eau est de 18 m.

Le moteur entraînant la pompe pourrait être moins puissant : on obtient en effet le vide limite des trompes à eau, même en abaissant de 220 à 150 volts la force électromotrice aux bornes du moteur. Dans ces conditions, la consommation de courant est de 0,95 ampère, ce qui correspond à une puissance de 142 watts ou 0,193 cheval-vapeur. Un moteur de 1/5 de cheval-vapeur suffirait donc pour faire fonctionner une trompe de 5 mm. d'orifice dans des conditions satisfaisantes.

Pour atteindre le plus vite possible la limite du vide, et pour éviter les risques de désamorçages momentanés de la pompe, il faut empêcher que les bulles d'air sortant de la trompe soient reprises par la pompe. Il suffit pour cela de mettre en circulation une quantité d'eau assez grande et de diviser le réservoir en deux compartiments communiquant par le haut. L'eau aspirée au fond de l'un des compartiments est renvoyée dans l'autre.

Les essais précédents ont été faits en utilisant comme réservoir une lessiveuse de 36 litres remplie d'eau. L'eau rejetée par la trompe était reçue dans un vase à décantation de 3 litres posé sur le fond de la lessiveuse et complètement immergé.

En employant des vases plus petits, disposés de la même

manière, on peut encore faire fonctionner le groupe avec 5 litres et même avec 3 litres d'eau.

Un groupe pompe-trompe présente des avantages assez nombreux :

Le principal est de permettre l'emploi des trompes à eau partout où l'on dispose de force motrice ou de courant électrique.

Dans les locaux dépourvus d'installations d'eau sous pression, le groupe pompe-trompe peut remplacer une pompe à air (à piston ou rotative) dans tous les cas où un vide inférieur à quelques millimètres de mercure n'est pas nécessaire. Ce groupe est plus robuste et coûte moins qu'une pompe à air. Il risque moins d'être détérioré par les produits entraînés au cours des distillations sous pression réduite. Ces produits sont en effet dilués dans une quantité d'eau relativement grande et d'ailleurs facilement renouvelable, tandis qu'ils s'accumulent dans le petit volume d'huile des pompes à air.

Même dans les locaux pourvus d'installations d'eau sous pression, le groupe, aisément transportable, peut rendre des services plus variés qu'une trompe installée sur la conduite.

Les risques d'inondation sont supprimés.

Il peut être plus économique d'alimenter une trompe avec un groupe moteur-pompe qu'avec l'eau des conduites. Par exemple, à Besançon, où le kilowatt-heure coûte 1 fr. 50 (tarif lumière) ou 0 fr. 90 (tarif force), la dépense horaire d'énergie électrique par un groupe de 1/5 de cheval-vapeur est de 0 fr. 21 ou de 0 fr. 13, tandis que la dépense horaire d'eau de la conduite est sensiblement de 0 fr. 30 (1/2 mètre cube à 0 fr. 60 le mètre cube).

Enfin, la possibilité de faire fonctionner une trompe avec une quantité d'eau limitée, permet d'employer de l'eau glacée et de reculer ainsi la limite du vide jusqu'à 5 mm., ce qui peut être intéressant pour l'amorçage des pompes à vide secondaire.

On peut aussi remplacer l'eau par un liquide à pression de vapeur moins élevée et suffisamment fluide. Par exemple, avec quatre litres d'un alcool amylique impur dont la pression de vapeur à 18° était de 10 mm., l'appareil a donné, à 18°, un vide de 11 mm. (Avec l'eau, à la même température, la limite du vide est de 16 mm.). Il paraît certain que l'alcool isoamylique pur, dont la pression de vapeur à 10° est de 1 mm., ou un autre liquide analogue, permettrait d'atteindre un vide de l'ordre du millimètre.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Besançon.

L'ÉVOLUTION DES SUBSTANCES MINÉRALES ET SES APPLICATIONS ANALYTIQUES

Conférence faite devant la Section lilloise de la Société chimique de France, le 2 Mai 1927,

Par M. A. JOUNIAUX,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Avant de se présenter à nous sous la forme immuable de cristaux lout nous admirons la magnifique architecture, la matière minéale a subi des transformations multiples qui se sont produites rogressivement depuis le moment où elle a pris naissance par iouble décomposition saline, jusqu'à la période linale où elle s'est igée en un état stable et délinitif.

Si l'examen de ces transformations présente quelque intérêt spéculatif, leur étude permet de préciser les conditions à observer our réduire au minimum les erreurs analytiques inhérentes aux echniques de l'analyse pondérale et accélérer la pratique des pérations longues et délicates qu'elle impose : c'est à ce point de ue utilitaire que nous allons nous placer.

Dès leur formation, les composés insolubles ne se précipitent pas n général sous une forme stable, ils évoluent constamment depuis eur état initial jusqu'à leur état délinitif, qui est le plus souvent a forme cristalline.

Le chlorure d'argent par exemple, se présente d'après Stas (1) ous quatre états : 1° état gélatineux ; 2° état caséeux, floconneux, aillebotté ; 3° état pulvérulent ; 4° état grenu, écailleux, cristallisé. es propriétés de ce corps sont variables d'un état à l'autre. Ainsi, a couleur diffère avec l'état physique : le chlorure gélatineux est ransparent à la lumière jaune ; le chlorure caséeux est terne, d'un lanc bleuâtre à la lumière diffuse, d'un blanc verdâtre à la lumière aune ; le chlorure pulvérulent est blanc mat à la lumière diffuse et lanc jaunâtre à la lumière jaune ; le chlorure cristallin est brillant, ris perlé à la lumière diffuse, gris jaunâtre à la lumière jaune.

La solubilité aqueuse est également fonction des états physiques : aximum pour le chlorure caséeux, elle diminue ensuite au fur et

à mesure que les flocons abandonnés à eux-mêmes, passent à l'état pulvérulent puis enfin à l'état cristallisé. Voici d'ailleurs les solubilités, exprimées en grammes et par litre, des :

Chlorure	caséeux	0,013
—	pulvérulent	0,0077
—	grenu	0,00154

La présence de l'acide nitrique dans l'eau n'augmente pas la solubilité du chlorure caséeux, tandis que la solubilité du chlorure pulvérulent augmente proportionnellement avec la quantité d'acide nitrique contenue dans l'eau au moins jusqu'à la concentration correspondante à 11 0/0 de son volume d'acide à 32° B°.

Les différents états d'agrégation du chlorure d'argent se différencient donc nettement par leurs caractères physiques.

L'expérience montre que ces différentes formes ne sont pas stables : elles se transforment les unes dans les autres par degrés insensibles. Le chlorure d'argent éprouve des changements continuels dans son état physique, depuis l'instant de sa formation jusqu'au moment de sa séparation du liquide par le repos.

Ces transformations s'effectuent à la température ordinaire comme le montrent les variations continues de l'opalescence des liquides contenant en suspension des chlorures d'argent à l'état de division extrême. On observe ainsi que le chlorure gélatineux translucide, est très instable : dès sa formation, il se mue en un trouble opaque avec une rapidité telle qu'il n'a pas été possible d'étudier ses propriétés, l'état gélatineux n'est défini que par un caractère organoleptique. Mais le passage de l'état floconneux à l'état pulvérulent demande plusieurs jours et la transformation de l'état pulvérulent en l'état cristallisé n'est complet qu'au bout de quelques mois. L'agitation avec l'eau pure active ces transformations : ainsi, par agitation du chlorure floconneux avec de l'eau distillée, en ayant soin de changer le liquide au fur et à mesure qu'il s'en sature, il se transforme en quelques minutes en l'état pulvérulent ; la poudre obtenue reste en suspension dans le liquide qui devient laiteux et le précipité perd de plus en plus la faculté de s'agglutiner. C'est le choc des particules les unes contre les autres, qui paraît produire le phénomène : ainsi, une liqueur étant saturée de chlorure caséeux, il est nécessaire, si l'on veut par filtration maintenir une solution limpide, de laisser le bec de l'entonnoir toucher la paroi du vase qui doit recevoir le liquide filtré : le choc produit par les gouttes tombant sur le filtrat saturé déjà écoulé, trouble la limpidité de ce filtrat en ramenant le chlorure dissous à l'état pulvérulent moins soluble.

Une élévation de température active également ces transformations : les chlorures d'argent floconneux et pulvérulent passent rapidement à l'état cristallin sous l'influence combinée de l'eau et d'une température de 100° : ce passage commence à se faire vers 70° et s'accélère d'autant plus qu'on s'approche davantage de 100°.

Le bromure d'argent présente en ses différents états physiques

des caractères analogues, mais les phénomènes de coloration sont ici plus nettement accusés encore. Stas (2) a en effet montré l'existence du bromure d'argent :

1° A l'état floconneux blanc ;
2° A l'état floconneux jaune ;
3° A l'état pulvérulent jaune intense ;
4° A l'état pulvérulent blanc perlé ;
5° A l'état grenu blanc jaunâtre ;
6° A l'état cristallisé ou fondu jaune pur intense.

Cette propriété des composés peu solubles de présenter plusieurs états d'agrégation qui passent par degrés presque insensibles vers un état stable, n'est pas spéciale aux dérivés haloïdes de l'argent : elle a été constatée avec certitude par Stas pour le sulfocyanure cuivreux en particulier.

Le chromate mercureux, précipité à froid par addition d'un sel mercureux à une solution d'un chromate alcalin, se présente sous la forme d'une poudre brune amorphe qui se transforme à l'ébullition en un précipité cristallin rouge vif.

Le sulfure d'antimoine présente en ses divers états, des différences de coloration plus remarquables encore. Précipité à froid, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de trichlorure, il est obtenu sous la forme d'un précipité amorphe jaune qui vire promptement au rouge en passant par les teintes intermédiaires jaune orangé et rouge orangé. Très lentement à froid, mais rapidement à la température du B.-M. et sous l'influence d'une agitation brusque, ce sulfure amorphe, rouge, de densité 4,12, se transforme en sulfure noir, cristallisé et plus dense, puisque sa densité est 5,012.

Pour tous les corps de fonctions chimiques bien différentes que nous venons de citer, les stades de transformation des précipités depuis leur état initial gélatineux jusqu'à leur état final cristallin, en passant par les formes floconneuse et pulvérulente, sont donc caractérisés en particulier par des différences de coloration bien nettes.

Le carbonate de chaux se présente à 0° sous la forme d'un précipité gélatineux, hydraté, restant longtemps en suspension dans l'eau-mère, de densité 1,783 ; lentement à froid et plus rapidement à 30°, ce précipité gélatineux se transforme en calcite rhomboédrique de densité 2,70 qui, à 100°, se change en cristaux orthorhombiques d'aragonite, de densité 2,95, lourde, cohérente, se déposant rapidement.

On remarque que la densité du carbonate de chaux croît lorsqu'on passe de l'état amorphe à l'état cristallisé. C'est là un fait qui n'est pas particulier à ce corps, mais d'une observation constante en Chimie. Voici d'ailleurs, à l'appui de cette remarque, les valeurs de la densité de quelques composés chimiques pris sous leurs formes amorphe et cristalline :

	Amorphe	Cristallisé
Sulfure d'antimoine...	4,12 (rouge)	5,012 (noir)
— mercurique....	7,60 (précipité noir)	8,176 (sublimé rouge
Silice..................	2,32	2,65 (quartz)
Chaux hydratée.......	2,078	2,343
Fluorure de calcium...	3,150	3,183
Sulfate de strontium...	3,70	3,92
Carbonate de baryum	4,22	4,50

L'état amorphe s'entend ici dans la plupart des cas, de la forme pulvérulente, les formes gélatineuse et floconneuse ne se prêtant que difficilement à des mesures expérimentales en raison de leur trop grande instabilité.

Les précipités cristalloïdes ont une solubilité faible, mais appréciable cependant. Cette solubilité joue un rôle de 1er plan dans le passage de l'état gélatineux en les formes floconneuse, pulvérulente puis cristalline. Les résultats numériques que nous avons rappelés à propos du chlorure d'argent, montrent que la solubilité de ce composé décroît lorsqu'on passe de la forme gélatineuse à la forme floconneuse, puis à la forme pulvérulente, pour aboutir à la forme cristalline stable. Cette constatation n'est pas particulière au chlorure d'argent : c'est en effet une règle d'observation générale, que la plus stable des variétés d'un même corps est toujours la moins volatile ou la moins soluble. Voici pour illustrer cette règle, quelques valeurs de la solubilité — exprimée en grammes et par litre à la température ordinaire — d'un même composé chimique considéré à l'état amorphe et à l'état cristallisé :

	Amorphe	Cristallisé	
Acide arsénieux.......	33 gr. (vitreux)	17 gr.	»
Chaux hydratée.......	1gr,31	1gr,13	Séliwanow
Sulfure de zinc	1×10^{-10} (β)	$2,18 \times 10^{-11}$ (α)	Glixelli
Sulfate de baryum....	0gr,01 (récent)	0gr,0025 (ancien)	Frésénius
Phosphate tricalcique	0gr,101	0gr,035	Warington
Phosphate ammoniaco magnésien.........	0gr,190 (récent)	0gr,040 (ancien)	»
Carbonate de chaux ..	0gr,01445	0gr,01433 (calcite)	Kendall

Le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé s'explique dès lors de la manière suivante : la forme amorphe instable étant la

plus soluble, sa dissolution saturée est sursaturée de la forme cristalline : elle laissera donc déposer celle-ci, l'équilibre rompu se rétablira au détriment de la forme amorphe et la transformation continuera jusqu'à ce qu'elle soit complète, la solution surnageante étant finalement saturée de la forme cristalline.

Le fait que la solubilité d'un composé décroît lorsqu'on passe de l'état gélatineux amorphe initial à l'état cristallisé final, joint à cette autre constatation qu'à la température ordinaire, la durée de la transformation de l'état gélatineux en l'état floconneux est de l'ordre de la seconde, qu'elle s'exprime en heures pour le passage de l'état floconneux à l'état pulvérulent, que plusieurs jours et même plusieurs mois sont nécessaires à l'évolution de l'état pulvérulent en l'état cristallin, montre que la forme gélatineuse a une solubilité aqueuse de beaucoup supérieure à celle de la forme cristalline. C'est précisément cette solubilité notable qui est la cause de son instabilité particulière.

L'étude thermochimique de la précipitation saline permet de mettre en évidence les stades de l'évolution des substances minérales autrement que par des différences de coloration, de solubilité et de densité.

Examinant par exemple la formation par double décomposition des phosphates alcalino-terreux et de magnésium insolubles, Berthelot (3) a observé les faits suivants :

Le sulfate ou le chlorure de magnésium, mêlé avec le phosphate trisodique, produit aussitôt un précipité gélatineux de phosphate trimagnésien, avec abaissement de température. Le thermomètre demeure fixe 2 ou 3 minutes, puis il remonte de nouveau en 5 à 6 minutes, beaucoup au-dessus de son point de départ, et reste stationnaire ; en même temps, le précipité se dépose à l'état cristallisé :

$2PO^4Na^3$ (1 mol = 6 lit) versé dans $3SO^4Mg$ (1 éq. = 2 lit), à 13° :

	Cal
1er effet, en 2 minutes	— 4,86
2e effet (après 5 minutes)	+ 12,98

On en conclut que le phosphate gélatineux trimagnésien répond à $+ 28^{Cal},9$; le phosphate cristallisé à $+ 41^{Cal},5$.

Lorsqu'on mélange des solutions de phosphate trisodique et de chlorure de baryum, on obtient d'abord un phosphate gélatineux avec absorption de chaleur; puis le sel cristallise en dégageant une grande quantité de chaleur. Pour pouvoir mesurer le premier phénomène, il faut verser le phosphate trisodique dans le chlorure de baryum; si l'on opère dans un ordre inverse (chlorure versé dans le phosphate), les mêmes changements se manifestent, mais trop rapidement pour que la chaleur de formation du composé gélatineux puisse être mesurée; celle du composé cristallisé, au contraire, échappe à la mesure avec le premier mélange, parce qu'elle est trop lente. Il faut donc opérer des deux manières, si l'on veut étudier les deux états.

$2PO^4Na^3$ (1 mol. = 6 lit.) versé dans $3BaCl^2$ (1 éq. = 2 lit.) à 10°,4.
Phosphate gélatineux + 0.
Formation du précipité cristallisé en 6 min., non terminée + 15,3
$3BaCl^2$ (1 éq. = 2 lit.) versé dans $2PO^4Na^3$ (1 mol. = 6 lit.) à 10°,2.
1er phénomène, trop rapide ;
2e phénomène (4 min.) + 16^{cal},16.

On déduit de ces nombres que le phosphate gélatineux tribarytique répond à + 34^{cal},3; le phosphate cristallisé à + 50^{cal},4.

De même, lorsqu'on verse du phosphate trisodique dans du chlorure de strontium, il se précipite du phosphate tristrontique gélatineux, puis le corps cristallise lentement. En opérant dans un ordre inverse, l'état gélatineux est plus fugace et la cristallisation plus vite achevée.

Enfin, avec le phosphate tricalcique, on ne réussit à observer que l'état gélatineux, non que l'état cristallisé n'existe pas, car on a signalé dans les guanos un minéral cristallisé de cette composition (ornithite). Mais la transformation est trop lente et ne se produit que dans des conditions spéciales.

Il est à remarquer que les chaleurs de formation du phosphate précipité dans l'état gélatineux : soit + 34,2 pour la baryte, + 32,7 pour la strontiane, + 32 pour la chaux, + 28,9 pour la magnésie, correspondent avec la chaleur de formation du phosphate trisodique dissous, soit + 33,6 : les écarts sont de l'ordre de grandeur de ceux qui existent entre les chaleurs de neutralisation pour les sels solubles, les chlorures, par exemple, des mêmes métaux. On est donc conduit à admettre que l'état gélatineux répond jusqu'à un certain point, de celui du sel soluble dont il dérive : on observe ici cette tendance initiale des systèmes en transformation à la conservation du type moléculaire.

L'étude thermique de la formation de l'iodure d'argent a permis à Berthelot (4) de préciser et de développer cette notion.

En versant du nitrate d'argent (1 mol. dans 2 litres) dans de l'iodure de potassium (1 mol. dans 8 litres), à la température de 11°, la liqueur étant mélangée très vivement, a dégagé :

	Cal
Après 1/2 minute..............	+ 21,06
Après 1 minute................	+ 23,67
Après 1 minute 1/2............	+ 26,20
Après 2 minutes...............	+ 26,72

Si on fait l'expérience en sens inverse, c'est-à-dire si on verse l'iodure de potassium dans le nitrate d'argent, le changement d'état est tellement rapide que le thermomètre indique seulement l'état final au bout du temps nécessaire pour que cet instrument se mette en équilibre : après 1/2 minute, on a obtenu 26^{cal},74, nombre identique au précédent.

Ces variations dans les vitesses de transformation de l'état gélatineux en les formes floconneuse puis pulvérulente s'expliquent par ce fait que l'iodure d'argent précipité est plus soluble dans le nitrate d'argent que dans l'iodure de potassium.

Quant au passage de l'état pulvérulent à l'état cristallisé, on observe qu'il est tellement lent que la somme de la série des travaux moléculaires accomplis est sensiblement nulle.

Si on compare l'iodnre précipité au bromure dans les premiers moments de sa formation, ou remarque que l'écart des chaleurs dégagées, soit + 3cal,2, ne surpasse guère l'écart des chaleurs dégagées qui sépare l'iodure de potassium solide du bromure. La différence est de nature à être comblée facilement par la chaleur de formation des sels doubles.

Au contraire, l'écart entre les chaleurs de formation (depuis les hydracides et l'oxyde) de l'iodure et du bromure d'argent cristallisés, soit + 6cal,5, est beaucoup plus difficile à compenser ; il est d'ailleurs voisin de l'écart analogue entre l'iodure et le bromure de mercure cristallisés, soit : 21,7 — 15,4 = 6cal,3.

Ces résultats montrent bien le double caractère des sels haloïdes d'argent et leurs doubles analogies, d'un côté avec les sels alcalins, dans leur état initial ; d'un autre côté, avec les sels métalliques proprement dits, dans leur état final. Les changements d'états amèneraient l'iodure d'argent depuis une constitution analogue à celle des iodures alcalins qui l'engendrent, jusqu'à une constitution comparable à celle de l'iodure de mercure et des sels métalliques proprement dits, dont il se rapproche si étroitement en l'état cristallisé.

A un autre point de vue, la coordination des quelques données expérimentales que nous avons rappelées entre beaucoup d'autres, semble bien démontrer :

1° Que l'état gélatineux se forme avec absorption de chaleur, parfois masquée par son instabilité résultant précisément de sa solubilité dans le milieu où il a pris naissance ;

2° Que la transformatipn de l'état gélatineux en les formes floconneuse puis pulvérulente, est au contraire nettement exothermique. Au cours de cette transformation, il y a changement de constitution chimique, phénomène que Berthelot a montré être corrélatif d'un dégagement de chaleur ;

3° Que le passage de l'état pulvérulent à l'état cristallisé, ne donne lieu qu'à des effets thermiques très petits sinon nuls : c'est un fait maintes fois observé dans les déterminations calorimétriques, qu'aucun phénomène thermique n'accompagne le passage d'un corps à un isomère de même fonction chimique.

La *forme pulvérulente* présente des particularités importantes sur lesquelles nous allons attirer l'attention.

Les phénomènes présentés par le sulfate de baryte intéressent spécialement les analystes. Précipité à froid, le sulfate de baryte est amorphe, se présente en grains d'une ténuité telle qu'ils passent facilement à travers les filtres les plus serrés. La solubilité aqueuse de ces grains ou particules, est, à température constante, fonction de leurs dimensions.

Ainsi, d'après Hulett (5) pour une dimension moyenne des particules de 1μ,8, cette solubilité est de 2,29 millimolécules par litre ; pour une dimension moyenne de 0μ,1, elle s'élève à 4,15 millimolé-

enles et lorsqu'on pulvérise le sulfate avec du quartz, la solubilité augmente de 20 0/0.

Les déterminations expérimentales de Glasstone (6) montrent que la solubilité du protoxyde rouge de plomb dans la soude normale est de 35 millimolécules-grammes par litre à la température de 20°.

Par broyage, cet oxyde rouge donne une poudre brune dont la solubilité est de 40 millimolécules-grammes dans les mêmes conditions expérimentales.

Ce fait que la solubilité aqueuse est fonction de la grandeur des particules a été observé également pour le sulfate de chaux.

Nous sommes en présence d'un phénomène quelque peu déconcertant de prime abord, car nous considérons habituellement la solubilité comme étant une propriété spécifique des corps. Dans la chimie classique, on étudie la relation des phénomènes chimiques avec les quantités d'énergie mécanique, calorifique, électrique, lumineuse, mises en jeu dans les différentes réactions ; on fait abstraction de la quantité d'énergie qui se rattache à la tension superficielle. Cette abstraction est justifiée par ce fait qu'elle est négligeable lorsque les corps en présence ont des dimensions assez grandes, mais comme elle croît rapidement au fur et à mesure que les dimensions en présence deviennent de plus en plus petites, elle peut cesser d'être négligeable pour un état de division déterminé et il faut dès lors en tenir compte.

La théorie suivante dont nous verrons la concordance avec les déterminations expérimentales nous permet de serrer la question de plus près.

Considérons une particule que nous supposerons sphérique pour rendre plus simples les expressions analytiques auxquelles nous allons arriver. Si r est le rayon de cette particule sphérique, son volume est $\frac{4}{3}\pi r^3$ et sa surface $4\pi r^2$. Si V est le volume moléculaire de la substance dissoute, le nombre de particules réparties dans ce volume moléculaire est $\frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3}$ et leur surface totale

$$\frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} \times 4\pi r^2 = \frac{3V}{r}.$$

Désignons par M la masse moléculaire de la substance dissoute et par d sa densité à l'état solide. On aura : $V = \frac{M}{d}$ et la surface totale des particules contenues dans le volume moléculaire sera $\frac{3M}{d} \cdot \frac{1}{r}$.

Désignons par C_1 la concentration de la solution saturée au contact des particules de rayon r_1 et par C_2 la concentration de la solution saturée au contact des particules de rayon r_2. La variation de surface qui se produit lorsqu'on passe de la concentration C_1 à la concentration C_2 est : $\frac{3M}{d}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$.

Soit γ l'énergie par unité d'aire de la surface de la séparation du solide d'avec la solution, quantité que l'on désigne parfois sous le nom de pression superficielle de dissolution par unité de surface. Le travail accompli lors de cette modification de surface est :

$$\gamma \frac{3M}{d}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$$

D'après les deux principes fondamentaux de la thermodynamique ce travail isotherme est égal à : $R\ T\ \mathrm{Log}\ \frac{C_2}{C_1}$.

T étant la température absolue de l'expérience et R une constante égale $8,315 \times 10^7$ ergs/1°. On a donc :

$$\gamma \frac{3M}{d}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right) = RT\ \mathrm{Log}\ \frac{C_2}{C_1}$$

Si la surface de la sphère de rayon r_1 est plane, $r_1 = \infty$ et $\frac{1}{r_1} = 0$, la concentration C_∞ du liquide ambiant est la solubilité ordinaire, normale, que l'on observe expérimentalement lorsqu'on détermine cette solubilité à une température déterminée. Dans ce cas, l'équation précédente s'écrit :

$$\mathrm{Log}\ \frac{C_2}{C_\infty} = -\frac{3M\gamma}{dr_2RT} = -\frac{3M\gamma}{dR}\ \frac{1}{r_2T}$$

Pour le gypse par exemple :

$M = 136$ $\gamma = 1050$ ergs/cm² à 25°
$d = 2,33$

On a donc :

$$\log C_2 = \log C_\infty - 0,4343\ \frac{3 \times 136 \times 1050}{2,33 \times 8,315 \times 10^7}\ \frac{1}{r_2T}$$

Jones et Partington (7) ont calculé au moyen de cette formule les concentrations exprimées en molécules-grammes et par litre, des solutions saturées de sulfate de chaux pour des grains sphériques de rayons : 0µ,5, 2µ, 3µ, 4µ, 5µ, 10µ et 50µ. Pour cette dernière valeur de r_2, les solubilités calculées coïncident avec les solubilités normales déterminées par Hulett et Allen (8) ainsi que le montre le tableau suivant :

T − 273	$r_2 = 50\mu$	$r_1 = \infty$
0	12,93	12,93
10	14,15	14,14
20	14,97	14,95
30	15,38	15,37
40	15,42	15,41 (maximum)
50	15,07	15,06
60	14,51	14,50
70	13,88	13,87
80	13,23	13,22
90	12,52	12,51

L'accord entre la théorie et l'expérience est donc aussi complet que possible.

Pour un composé chimique déterminé, la solubilité est donc, à température constante, d'autant plus grande que les dimensions de ses particules sont elles-mêmes plus faibles. Les particules les plus petites vont par conséquent se dissoudre les premières en s'amenuisant et les particules les plus grosses vont s'accroître dans tous les sens en la solution sursaturée par rapport à elles. Suivant une règle analogue à celle que l'on rencontre en biologie, ce sont les grosses particules qui augmentent au détriment des petites. Les particules de dimensions finies obtenues finalement évoluent vers la formation de microcristaux et sont aisément retenues par les filtres.

Il y a lieu de remarquer qu'un corps ne pouvant cristalliser. c'est-à-dire donner par l'assemblage de ses éléments constitutifs un solide régulier, que si tous ces éléments sont identiques, cette évolution particulière ne pourra avoir lieu qu'à partir du moment où toutes les particules auront la même grosseur.

Dès sa formation, l'état pulvérulent se présente sous l'aspect de particules très ténues, restant longtemps en suspension dans le liquide, rendant par conséquent des plus pénibles les opérations du lavage par décantation et de la filtration. Les grosses particules tombent au contraire plus rapidement au fond du liquide et se séparent facilement de l'eau-mère dont l'élimination est beaucoup moins laborieuse.

Considérons en effet une particule sphérique abandonnée à elle-même dans l'eau-mère où elle a pris naissance : elle va tomber verticalement avec une vitesse v que nous allons évaluer.

Soient : r le rayon de cette particule,

ρ_1 la densité du solide qui la constitue,

ρ_2 la densité du liquide ambiant.

L'attraction due à la pesanteur, dirigée de haut en bas, est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 g$$

La poussée, exercée de bas en haut par le liquide, est égale à :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_2 g$$

Le poids apparent de la particule considérée est donc :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_1 - \rho_2)$$

La résistance de frottement φ sur le liquide peut s'exprimer, au moins pour les fines particules formées dans la précipitation saline. par la loi de Stokes :

$$\varphi = 6\pi\eta r v$$

η étant le coefficient de viscosité du liquide. La résultante de ces forces est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_1 - \rho_2) - 6\pi\eta r v$$

L'équation générale du mouvement s'écrit donc :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_1 - \rho_2) - 6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 \frac{dv}{dt}$$

Au bout d'un temps très court, le mouvement de chute devient uniforme, l'accélération $\frac{dv}{dt}$ s'annule et la vitesse v atteint une valeur limite v' donnée par la relation :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_1 - \rho_2) - 6\pi\eta r v' = 0$$

D'où :

$$v' = \frac{2}{9}\frac{g}{\eta}(\rho_1 - \rho_2) r^2$$

La vitesse de chute est donc proportionnelle au carré du rayon de la particule considérée.

Supposons, pour prendre un exemple, que nous abandonnions dans l'eau pure des particules à dimensions différentes de sulfate de strontium précipité, dont la densité est 3.7. A la température de 15°, le coefficient de viscosité de l'eau pure est, en unités CGS, égal à : 0,0117. En sorte que la constante : $\frac{2}{9}\frac{g}{\eta} = 186$

et le produit : $\frac{2}{9}\frac{g}{\eta}(\rho_1 - \rho_2) = 502$

Nous aurons donc très approximativement :

$$v' = 500\, r^2$$

Cette formule nous permet de calculer qu'une particule de 1 mm. de rayon tombe dans l'eau de 5 cm. par seconde, c'est-à-dire qu'elle parcourt 1 cm. en 1/5 de seconde.

Une particule de	$0^{mm},1$	de rayon	parcourt	1 cm.	en	20 secondes
—	$0^{mm},01$	—	—	—	en	33 minutes
—	$0^{mm},001$	—	—	—	en	55 heures
—	$0^{\mu},1$	—	—	—	en	230 jours

La grande lenteur de chute des petites particules formées initialement, rend pratiquement impossible la séparation du solide et du liquide par le repos, et la purification du précipité par lavage à l'eau distillée se heurtera à des difficultés considérables.

Il y a donc un intérêt de premier ordre à transformer ces particules ténues en d'autres de dimensions appréciables. On atteint ce résultat en maintenant pendant quelques heures le précipité pulvérulent dans l'eau-mère à chaud et agitant de temps en temps : les petites particules dont le coefficient de solubilité est supérieur à celui des grosses, disparaissent les premières et sont finalement

remplacées par d'autres plus volumineuses se séparant facilement du liquide ambiant.

Nous ne pouvons terminer cette étude sans indiquer les caractéristiques de l'*état gélatineux* dans les circonstances particulières où son évolution présente des caractères spéciaux.

Dans tous les cas que nous venons de passer en revue, on observe que la matière minérale évolue dès sa naissance : elle passe d'abord par un état gélatineux très instable, se transformant rapidement en l'état floconneux qui migre vers l'état pulvérulent pour prendre enfin la forme cristalline, seule stable et définitive : cette aptitude à prendre la forme cristalline a fait désigner ces composés sous le nom de cristalloïdes.

Certains précipités au contraire, ne sont pas susceptibles d'évolution, au moins dans les conditions de temps, de température et de pression dont nous pouvons disposer pratiquement dans un laboratoire d'analyses; à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, ils conservent pendant un temps très long la forme gélatineuse initiale : ce sont des colloïdes.

En fait, la distinction entre les cristalloïdes et les colloïdes repose sur une différence de solubilité aqueuse.

Les colloïdes sont moins solubles que les cristalloïdes. Les gels des oxydes de fer, d'aluminium et de chrome, de silicium et d'étain ont une solubilité aqueuse tellement faible qu'elle n'est pas mesurable par les méthodes physico-chimiques pourtant si sensibles dont on dispose. Niels Bjerrum (9) a calculé que le produit de solubilité de l'hydrate de chrome $Cr(OH)^3$ serait :

$$1,2 \times 10^{-32} \text{ à } 0^{\circ} \qquad \text{et :} \quad 5,4 \times 10^{-32} \text{ à } 17^{\circ}$$

On en déduit que la solubilité de ce composé, exprimée en grammes et par litre, serait :

$$6,47 \times 10^{-7} \text{ à } 0^{\circ} \qquad \text{et :} \quad 6,87 \times 10^{-7} \text{ à } 17^{\circ}$$

Cette solubilité est beaucoup trop faible pour jouer un rôle efficace dans les transformations en les formes floconneuse, pulvérulente et cristalline et dans les laboratoires d'analyses, il faut nous résigner à voir tous ces corps conserver leur forme gélatineuse initiale.

Les composés naturels ou artificiels constituent à ce point de vue de la solubilité aqueuse, une gamme infiniment variée allant de la miscibilité complète à une insolubilité presque absolue. Les uns sont totalement miscibles avec l'eau, tels l'alcool et la glycérine. d'autres sont très solubles, comme le chlorure de calcium; certains sont modérément solubles, comme le chlorure de sodium; on en connaît qui sont peu solubles, comme le sulfate de chaux, ou qui sont extrêmement peu solubles, comme le chlorure d'argent ou le sulfate de baryte.

Cette continuité dans le phénomène de la solubilité nous fait pressentir que la démarcation entre les cristalloïdes et les colloïdes n'est pas nettement tranchée; elle se fait avec des termes de transition formant les maillons d'une chaîne ininterrompue. Le

relevé suivant de la solubilité aqueuse exprimée en grammes et par litre des sulfures métalliques* met particulièrement ce point en évidence :

Sb^2S^3.........	$1,75 \times 10^{-3}$	FeS..........	$5,35 \times 10^{-8}$ x
CuS..........	$3,4 \times 10^{-4}$	ZnS..........	1×10^{-10} x
As^2S^3.........	$5,2 \times 10^{-4}$	CdS..........	$3,8 \times 10^{-12}$ x
Tl^2S.........	$1,i \times 10^{-5}$ x	Ag^2S..........	$5,3 \times 10^{-12}$ x
HgS.........	$1,25 \times 10^{-5}$	Bi^2S^3.........	$1,6 \times 10^{-16}$ x
MnS..........	$2,3 \times 10^{-6}$ x		

On remarquera que la solubilité du sulfure d'antimoine, presque identique à celle du chlorure d'argent, est de l'ordre de grandeur de celle des précipités cristalloïdes ; ce fait explique la rapide transformation à 100° du sulfure colloïdal rouge en sulfure cristallisé noir, transformation qui s'effectue d'ailleurs à la température ordinaire en quelques jours.

Le sulfure de cuivre est beaucoup moins soluble. Déposé par le passage d'un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution diluée d'un sel de cuivre, ce composé est vert sombre et amorphe; il conserve pendant des années cet aspect à la température ordinaire. Il faut conduire la réaction à 250° en tubes scellés, sous une pression supérieure à 30 atmosphères, pour obtenir du sulfure bleu sombre, en petits cristaux identiques à la covellite naturelle.

Lorsqu'on prépare l'hydrate de cuivre à froid en ajoutant un léger excès de soude à une solution peu concentrée de sulfate de cuivre, on obtient un précipité d'un bleu légèrement mélangé de vert, se présentant au microscope sous l'aspect d'une masse amorphe n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Si on soumet à la congélation de l'eau pure contenant en suspension cet insoluble bien lavé et si on maintient la température au-dessous de zéro, on constate qu'au bout de plusieurs heures, le précipité amorphe s'est transformé en petits cristaux très nets, denses, d'une belle couleur bleu turquoise. Après la congélation complète, qui se produit de l'extérieur à l'intérieur, on observe que le précipité a été réuni dans la partie centrale du bloc solide où il a dû subir une compression considérable du fait de la dilatation exercée par le passage de l'eau à l'état de glace.

Ces conditions de temps, de température ou de pression, sont souvent irréalisables dans la pratique des opérations de l'analyse pondérale et la situation s'aggrave encore au fur et à mesure que décroît la solubilité : la transformation du colloïde en cristalloïde devient de plus en plus difficile et finit par être impossible.

Quelle que soit leur apathie transformatrice, les précipités colloïdaux ne se forment pas d'emblée à l'état stable sous lequel nous les connaissons : eux aussi évoluent, mais leur évolution présente des caractères différents de ceux que nous avons rencontrés chez

* Les résultats numériques marqués d'une x ont été calculés à l'aide des produits de solubilité relevés dans les Tables annuelles de constantes et données numériques, 1910, t. 1, p. 382.

les cristalloïdes. Dès leur floculation, les colloïdes se précipitent vraisemblablement à l'état moléculaire, puis les molécules formées s'agglutinent, se condensent progressivement par les forces de valences résiduelles ou de cohésion. La chimie organique nous offre de nombreux exemples à l'appui de ce fait que de telles réactions de condensation n'aboutissent qu'à la formation de produits amorphes.

La précipitation sous la forme moléculaire initiale est tellement fugace qu'elle ne peut être mise en évidence par des propriétés particulières, mais l'état peu condensé que Villiers (10) appelle l'état protomorphique a pu, malgré son instabilité relative, être différencié de l'état ultime d'une condensation plus avancée par des réactions de solubilité dans certains réactifs.

Si, par exemple, dans la liqueur alcaline obtenue en versant une dissolution de sulfate de zinc dans la soude, jusqu'à ce que l'oxyde de zinc cesse de redissoudre, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, on observe que les premières bulles de gaz déterminent la précipitation du zinc à l'état de sulfure. Si on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, ce précipité se redissout et l'on obtient en quelques instants une liqueur limpide, pourvu que la dilution soit convenable. Mais, si après avoir fait passer les premières bulles d'hydrogène sulfuré de manière à précipiter du sulfure de zinc, on ne prolonge pas l'action du courant gazeux et si on abandonne le mélange à la température ordinaire dans un flacon bien bouché, on constate qu'au bout de quelques heures, le sulfure de zinc n'est plus susceptible de se redissoudre par l'action d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré.

Les sulfures de nickel et de cobalt précipités sont très difficilement attaquables par les acides minéraux. Cependant, une solution neutre d'un sel de nickel ou de cobalt à acide minéral ne précipite pas à froid par l'hydrogène sulfuré, toutefois la précipitation se produit lentement à la température ordinaire, mais elle n'est complète qu'au bout d'un mois. Les sulfures de nickel et de cobalt seraient donc solubles dans les acides minéraux, alors que les mêmes corps condensés y sont insolubles.

Le sulfure de nickel précipité est insoluble dans le sulfure de sodium alors que, au moment même de sa formation, il est soluble dans ce réactif.

Nous nous bornerons au rappel de ces quelques faits, n'ayant voulu indiquer qu'à titre de remarque le caractère évolutif très particulier des précipités colloïdaux dont les transformations nous apparaissent comme étant sous la dépendance des forces de condensation moléculaire, alors que les migrations des cristalloïdes sont régies par leur solubilité aqueuse.

Il semble, à la lumière des phénomènes dont nous venons de rappeler succintement les plus saillants entre beaucoup d'autres, que l'histoire de la précipitation saline s'écrit de la manière suivante :

Dès sa formation, le précipité se présente à l'état gélatineux ; chez les cristalloïdes, cet état gélatineux passe rapidement à la

forme floconneuse qui, moins soluble, prend par conséquent naissance dans une solution saturée de l'état initial, mais sursaturée par rapport à elle. Abandonné au repos à la température ordinaire, l'insoluble floconneux se mue en quelques jours et par degrés insensibles, en un précipité pulvérulent dont la solubilité est plus faible encore et qui se forme d'après un mécanisme identique à celui du stade précédent. En quelques mois, le précipité pulvérulent passe à l'état cristallin : dans cet intervalle de temps, les particules pulvérulentes, d'abord très ténues, restant longtemps en suspension dans le liquide, passant facilement à travers les flitres, s'accroissent, augmentent de volume et évoluent finalement vers la forme cristalline moins soluble encore que les précédentes, seule stable et définitive.

La durée de ces transformations irréversibles est considérablement réduite par une élévation de température et par l'agitation; de quelques jours elle peut passer à quelques minutes, de quelques mois à quelques heures. Tout se passe comme si la vitesse de passage d'une forme à l'autre dépendait essentiellement de la solubilité du précipité en migration, l'élévation de température ayant pour effet d'augmenter cette solubilité, le rôle de l'agitation étant de faire cesser la sursaturation.

Il résulte de ces faits que dans la technique des opérations analytiques, il y a intérêt à opérer la précipitation dans une liqueur bouillante, ou tout au moins à maintenir pendant quelques heures sur un bain-marie en ébullition, l'eau-mère tenant en suspension l'insoluble formé : on active ainsi la transformation des états gélatineux, floconneux et pulvérulent, difficiles à laver et à filtrer, en un précipité cristallin, d'une purification plus aisée. Au cours de cette évolution, l'accroissement de la densité facilite la séparation du solide et du liquide et le lavage du précipité par décantation et filtration peut être rapidement conduit. Les composés chimiques étant, à très peu d'exceptions près, plus solubles à chaud qu'à froid, il ne faut décanter la liqueur surnageante que lorsqu'elle est revenue à la température ordinaire.

Les substances minérales qui prennent naissance à l'état gélatineux toutes les fois que dans un laboratoire on forme un précipité par double décomposition saline, évoluent donc constamment en passant successivement par les états floconneux et pulvérulent et enfin se figent sous la forme cristalline désormais immuable. Mais là s'arrête l'analogie entre la nature vivante et la matière minérale. La cellule vivante est susceptible d'assimilation provoquant son accroissement et sa multiplication, c'est-à-dire la reproduction de l'espèce, alors que les mémorables recherches de Lavoisier ont conduit à ce principe fondamental de la Chimie que dans le monde minéral « rien ne se perd, rien ne se crée ».

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Ann. chim. phys.*, 1872 (4e), t. **25**, p. 22 et 1874 (5e), t. **3**, p. 145.
(2) *Ann. chim. phys.*, 1874 (5e), t. **3**, p. 289.
(3) *Comptes Rendus*, 1886, t. **103**, p. 911.
(4) *Ann. chim. phys.*, 1883 (5e), t. **29**, p. 242 et 277.
(5) *Zeits. phys. chem.*, 1901, t. **37**, p. 385.
(6) *Journ. chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 1689.
(7) *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. **107**, p. 1019.
(8) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1902, t. **24**, p. 667.
(9) *Zeits. phys. chem.*, t. **73**, p. 740.
(10) *Bull. Soc. chim.*, 1895 (3e), t. **13**, p. 165, 171 et 321.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 MAI 1927.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. André DELAVAL, Paulin MINGUET, Marc WILNET, Albert BONVALLET, Archibald MACPHERSON, A. SCHMUCK, Wladimir PERSCKE, Jean PERRIN.

Est proposé pour être membre titulaire :

M. A. TCHITCHIBABINE, professeur à l'École supérieure technique de Moscou, doyen de la Faculté chimique, présenté par MM. G. URBAIN et Ch. MOUREU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

A Survey of american chemistry, édité par le National research Council des État-Unis.

Sur l'huile retirée du foie d'un jeune Pèlerin. Relations physiologiques et chimiques entre le cholestérol et le squalène.

MM. Emile ANDRÉ et Henri CANAL ont étudié l'huile retirée du foie d'un jeune Pèlerin, *Cetorhinus maximus*, Günner, capturé au large de Concarneau en août 1926. Cet animal devait être fort jeune, il mesurait $3^m,40$ et pesait 90 kilos seulement. Le foie, dont le poids était de $5^k,700$, a fourni un rendement en huile de 50 0/0, alors qu'il a été dit par des auteurs dignes de foi que certains de ces squales adultes mesuraient plus de 10 mètres et que leur foie pesait une tonne.

L'huile de foie de jeune Pèlerin s'est révélée dès l'abord comme profondément différente de l'huile de foie de Pèlerins adultes capturés dans les mêmes parages en 1923 et 1924, ainsi qu'on peut

en juger par la comparaison des caractères physiques et chimiques indiqués ci-dessous :

	Adulte ♀ 1923	Adulte ♀ 1924	Jeune ♂ 1925
Densité à 15°..................	0,8850	0,8861	0,9105
Indice de réfraction n_D^{20}........	1,4819	1,4836	1,4865
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$.........	»	—1°11′	—6°54′
Indice de saponification.......	99,6	90,4	98,7
Indice d'iode (Hanus).........	214,0	249,0	155,0
Acidité (en acide oléique 0/0)..	»	»	nulle
Acides gras 0/0...............	47,0	52,0	64,0
Matières insaponifiables 0/0...	50,0	44,0	36,0
Glycérine 0/0................	2,64	4,2	3,21

Les matières insaponifiables de l'huile de foie de jeune Pèlerin sont constituées par un mélange de carbures d'hydrogène et d'alcools. Les carbures paraissent ne rien contenir d'autre qu'une petite quantité d'un carbure saturé, le pristane, $C^{18}H^{38}$, et du squalène, $C^{28}H^{56}$, ils représentent 20 0/0 de l'huile. Les alcools ont un pouvoir rotatoire gauche très élevé, leurs caractères correspondent assez bien à ceux du cholestérol; point de fusion, point de fusion de l'acétate; pouvoir rotatoire; réactions colorées, mais leur indice d'iode est sensiblement plus élevé. Des cristallisations méthodiques ont permis d'amorcer une séparation en au moins deux alcools, l'un paraît être le cholestérol ordinaire; l'autre un cholestérol plus fortement non saturé. La proportion de ce mélange d'alcools dans l'huile de foie de Pèlerin jeune atteint 16 0/0. Le fait est d'importance; jamais encore il n'avait été rencontré pareille proportion de cholestérol dans une huile. Il apparaît nettement qu'une parenté physiologique et chimique étroite doit exister entre ces cholestérols et le squalène. D'autre part, on sait que les cholestérols fortement non saturés, bien que très mal connus encore, sont considérés comme des substances chimiques très voisines, sinon identiques, avec les vitamines liposolubles (vitamine A ou de croissance, et vitamine D ou antirachitique) qu'on désigne parfois sous le nom de vitastérines.

Enfin la présence d'une quantité importante de carbures d'hydrogène mélangés à des alcools possédant le pouvoir rotatoire dans une huile de foie de poisson apporte un argument expérimental nouveau et de valeur à l'hypothèse de l'origine animale marine des pétroles. On sait que les pétroles contiennent des composés optiquement actifs et les partisans de la théorie d'Engler-Hœfer estiment qu'ils ont pour origine le cholestérol. Cette manière de voir restait discutée; elle se trouve fortement corroborée par l'existence d'huiles de foie de poissons telles que l'huile de foie de jeune Pèlerin.

SÉANCE DU VENDREDI 10 JUIN 1927.

Présidence de M. CH. MOUREU, *président d'honneur.*

Le procès-verbal de dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. A. Tchitchibabine.

Est proposé pour être membre titulaire :

M. E. Lauriat, Laboratoires Lauriat, 31, rue des Bois-de-Colombes, à La Garenne-Colombes, présenté par MM. J. Faure et E. Fourneau.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, de H. ter Meulen et J. Heslinga, traduction de T. Kahan.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 463, par M. Ch. Marschalk à la date du 23 mai 1927.
N° 464, par MM. Lautier fils et G. Blanc à la date du 27 mai 1927.
N° 465, par M. Campardou à la date du 24 mai 1927.
N° 466, par M. Campardou à la date du 4 juin 1927.

Sur quelques dérivés de l'o-homophtalimide.

M. André Meyer *(recherches inédites)*, en vue d'étudier la tautomérie du γ-oxycarbostyrile (I) :

(I) C-OH, CH, C-OH, N ⇄ CO, CH^2, CO, NH (II)

a essayé notamment de condenser ce composé avec les aldéhydes aromatiques et avec la nitrosodiméthylaniline, afin de rechercher s'il est capable de réagir sous la forme méthylénique (II), formule comparable à celles de l'acide barbiturique, de l'oxindol et du dicétohydrindène. Ces essais, effectués en 1914, ont été repris récemment, mais il a été impossible jusqu'ici d'obtenir de tels produits de condensation dans les conditions les plus variées. On est donc amené à conclure, malgré l'existence de la *quinisatoxime*, que le γ-oxycarbostyrile possède de préférence la constitution d'une dioxyquinoléine vraie.

Comme MM. Auguste Lumière et F. Perrin (*Bull.* (4), t. **35**, 1924, p. 1022) l'ont indiqué, les dérivés dialcoylés de l'homophtalimide (III) possèdent des propriétés hypnotiques analogues à celles

(III) CH^2, CO, NH, CO

des acides dialcoylbarbituriques. M. A. Lumière (communic. partic.) a bien voulu préparer et étudier, à la prière de M. Meyer, quelques dérivés dialcoylés du γ-oxycarbostyrile; ceux-ci ne possèdent aucune propriété hypnotique et se comportent au point de vue pharmacodynamique comme des dérivés de l'oxyquinoléine : ceci apporte une confirmation de l'hypothèse émise ci-dessus relativement à la constitution du γ-oxycarbostyrile.

M. André Meyer s'est proposé d'étudier les relations entre la coloration et la constitution des dérivés de l'homophtalimide. Ce corps (III) possède aussi un enchaînement atomique comparable à ceux de l'oxindol et de l'acide barbiturique. En collaboration avec Mlle S. Dumas, M. Meyer a préparé un certain nombre de produits de condensation de ce composé avec les aldéhydes aromatiques. L'homophtalimide réagit, en effet, très facilement en milieu alcoolique ou acétique, sans catalyseur; l'addition d'une base secondaire ou d'HCl augmente notablement la vitesse de réaction. Gabriel, en 1887 (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 1204) a déjà préparé la benzalhomophtalimide dans des conditions différentes. Les produits de condensation obtenus répondent en général à la formule :

C=CH-Ar
CO
NH
CO

Ils sont tous colorés, depuis le jaune clair jusqu'au rouge, suivant la nature des auxochromes et des subtituants dans le noyau aromatique de l'aldéhyde. Ces dérivés sont comparables aux *iso-indogénides* de MM. Wahl et Bagard (*Bull.*, 1909 (4), t. **5**, p. 1033), et leurs propriétés et leurs colorations sont assez voisines.

Il convient d'observer que les produits de condensation des aldéhydes aromatiques avec l'acide barbiturique, étudiés par Conrad et Reinbach (*D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 1339) et par Weinscheuk (*D. ch. G.*, t. **34**, p. 1685), ne sont doués de coloration que lorsque des auxochromes puissants, tels que OH ou $N(CH^3)^2$ sont introduits en *para* du groupe CH = dans le noyau aromatique de l'aldéhyde génératrice, ou encore par l'accumulation de doubles liaisons, comme dans le cas de l'aldéhyde cinnamique ou du furfurol. On conçoit dès lors l'influence du noyau benzénique, accolé à la chaîne hétérocyclique de l'homophtalimide, sur la coloration de ses dérivés.

Le dérivé obtenu avec l'aldéhyde diméthylaminobenzoïque teint la laine en orangé; il teint également la soie à l'acétate en bain neutre ou légèrement acétique. Ces recherches sont continuées.

M. Meyer a condensé aussi l'homophtalimide avec les nitrosamines, telles que la nitrosodiméthylaniline et la nitrosoantipyrine, ainsi qu'avec l'anhydride phtalique.

Sur le diisocrotyle et l'évolution des dibromures des carbures érythréniques.

M. Ch. Prévost expose ce qui suit :

Lorsqu'on fait réagir les dibromures érythréniques 1.4 trans :

$$\begin{matrix}R^1\\R^3\end{matrix}\!\!>CBr\text{-}CH{=}CH\text{-}CBr\!<\!\!\begin{matrix}R^2\\R^4\end{matrix}$$

sur l'acétate de sodium, il se fait, à côté de la diacétine attendue, un isomère, bouillant 10° à 20° plus bas, que j'ai tout d'abord considéré comme une diacétine cis ; mais il me semble maintenant plus vraisemblable d'admettre qu'il s'agit de la diacétiue d'un érythrol substitué :

$$\begin{matrix}R^1\\R^3\end{matrix}\!\!>C(OCOCH^3)\text{-}CH(OCOCH^3)CH=C\!<\!\!\begin{matrix}R^2\\R^4\end{matrix}$$

La proportion de celle-ci varie de 0 à 15 et à 50 0/0 quand on passe de l'érythrène à ses dérivés 1-méthyl, et 1.4-diméthylsubstitués.

Cependant, les dibromures 1.4 correspondant à ces deux derniers carbures ne semblent, ni accompagnés d'isomères 1.2, ni tautomère de ceux-ci. Il est vrai que la régression de la substitution OCOCH³ de la position 4. à la position 2. peut s'expliquer en dehors de ces hypothèses ; il suflit d'admettre que l'ion négatif OCOCH³ se porte sur les carbones positifs 2. et 4. résultant de l'ionisation ci-dessous :

$$\begin{matrix}R^1\\R^3\end{matrix}\!\!>\underset{(1)}{C}(OCOCH^3)\text{-}\overset{+}{\underset{(2)}{CH}}-\overset{-}{\underset{(3)}{CH}}-\overset{+}{\underset{(4)}{C}}\!<\!\!\begin{matrix}R^2\\R^4\end{matrix}$$

due au départ de l'ion négatif Br; la proportion d'acétine 1.2 et d'acétine 1.4 étant fixée par des lois statistiques.

Nous dirons qu'un corps présente une tautomérie chimique (ou de réaction) s'il possède un isomère susceptible de prendre dans cette réaction la même forme d'ionisation que lui-même.

C'est le cas des composés α-éthyléniques en général : vinylcarbinols, bromures d'allyle substitués, etc.; les dibromures 1.2. et 1.4. sont dans ce cas, et. si cette notion implique une tautomérie vraie, celle-ci peut correspondre à une proportion d'un des isomères hors de rapport avec celle du produit de la réaction qui lui correspond ; et ceci même si les vitesses de réaction des deux formes sont égales, et la vitesse de transformation d'une forme en l'autre négligeable.

Il semblait indispensable, à l'appui de ces hypothèses, de réaliser un couple de dibromures 1.2. et 1.4. qui soient vraiment tauto-

mères au sens ordinaire du mot; dans les cas étudiés jusqu'ici, la forme 1.4. étant bien plus stable que la forme 1.2., il fallait favoriser le passage de la forme 1.4. vers la forme 1.2.

Les deux causes agissant sur l'équilibre 1.2. $\rightleftarrows$ 1.4. sont : d'une part la répulsion des bromes situés en 1. et 2., qui semble indépendante de la nature de la molécule, d'autre part la différence des polarités induites sur les carbones 2. et 4.; nous pouvons modifier celle-ci dans le sens qui favorise le passage 1.4. vers 1.2. par l'accumulation en 1. et 4. de substitutions négatives.

L'étude du 1.1.4.4-tétraméthylérythrène est venue confirmer ces prévisions. Ce carbure, comme les autres, fixe d'emblée le brome en position 1.2., mais le dibromure 1.2. liquide se transforme lentement vers 0°, plus vite vers 30°, en dibromure 1.4. solide. La transposition est réversible, et le dibromure solide qui présente au dessus de 72° un point de fusion instantanée, a aussi à 45° un point de fusion apparent; celui-ci correspond vraisemblablement au point invariant sous la pression atmosphérique de l'équilibre entre le bromure solide 1.4. et une solution à titre constant du bromure 1.4. dans le bromure 1.2.; au-dessous de 45° les solutions éthérées du bromure 1.4. contiennent déjà du bromure 1.2. car, maintenues quelque temps vers 34°, elles ne cristallisent pas immédiatement en totalité par évaporation rapide du solvant.

Pour les autres carbures, la fixation se fait suivant le même processus, mais le domaine de l'équilibre correspond à une température plus élevée; le dibromure 1.2., obtenu d'emblée, est métastable, et d'autant plus facile à isoler (érythrène) qu'on est plus loin de la région d'équilibre stable, cet équilibre, lorsqu'on l'atteint, correspond à peu ou point de dibromure 1.2. La température à laquelle la transposition 1.2. $\rightarrow$ 1.4. se fait avec une vitesse sensible est, dans le cas du dibromure d'érythrène, plus élevée que sa température d'ébullition dans le vide; c'est pourquoi on isole le dibromure 1.2. par distillation; il n'en va plus de même pour ses homologues.

Ajoutons que l'étude de la décomposition par la chaleur des dibromures de tétraméthylérythrène, et le passage à un monobromure :

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C = CH - CH = C \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

par perte de HBr, m'a fourni quelques arguments propres à combattre les objections que l'on fait à la formule de Kékulé; en effet, le tétraméthylérythrène, dont la formule a une certaine parenté avec celle du toluène (Kékulé) donne, par fixation de deux Br, et perte de HBr, un bromure dont la formule présente avec celle du bromure de benzyle la même parenté. Un même mécanisme ne paraît pas *a priori* improbable.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 85. — Les transpositions moléculaires et les théories électroniques de la valence, par A. GILLET.

(3.5.1927.)

La présente note pourrait sembler une triple revendication de priorité, à l'occasion des communications récentes de M. Prévost et de M. Vavon (1927) et de travaux déjà plus anciens de M. V. Henri (1924-1925).

Pourtant c'est avec le plus vif intérêt que je suis les progrès de ces savants confrères dans leurs essais d'applications des nouvelles et fécondes théories de la valence. Et je ne désire me réserver aucune place dans ce domaine qui n'est plus le mien. Je voudrais simplement signaler que j'ai, dès 1921-1922, formulé un certain nombre des conclusions que les auteurs précités ont pu tirer de leurs belles recherches expérimentales, à la lumière des théories électroniques de la valence. La méthode qui m'a donné ces résultats est tout autre. Bien que simple, « classique » pourrait-on dire, je persiste à croire qu'elle réserve encore de fécondes trouvailles à ceux qui voudront s'y adonner. Elle consiste à faire une monographie très complète des exemples expérimentaux publiés d'une réaction donnée, à soumettre ces faits à une classification et à une étude critique objectives, sans idée préconçue, et à formuler alors les règles inductives que fournit presque d'elle-même, *sans expériences nouvelles*, une telle classification.

I. — *Doubles liaisons conjuguées, « migration négative » et hydrogénation.*

1. — Se basant sur les travaux de M. Griner et les siens, M. Prévost énonce les conclusions suivantes (1) : « Il semble que tous les érythrènes fixent d'abord deux atomes de brome en 1.2; l'obtention du bromure 1.4 généralement observée provient d'une isomérisation ultérieure, qui peut être plus ou moins aisée, suivant la nature des substitutions de la molécule » et « ... l'assez grande généralité de la transposition R'RCBr-CH-CH=CH^2 ⟶ R.RCH=CH-CH^{2}Br, dont on connaissait divers exemples, s'explique bien dans l'hypothèse de la semi-polarité de la double liaison éthylique ».

En 1922, j'écrivais (2) : « Le fait de ranger ce phénomène (l'appa-

(1) Séance du 11 mars 1927 de la section de Paris de la Société Chim. *Bull.* (4), t. 41, p. 420; et *C. R. de l'Acad. des Sc.*, 1923, t. 184, p. 458.
(2) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1922, t. 31, p. 365.

rente addition en 1.4) parmi les transpositions à migration négative ($CH^2Br-CHBr-CH^2-CH^2 \rightarrow CH^2Br-CH=CH-CH^2Br$) en constitue une explication suffisante » (p. 372); et « si, dans le système $(Ac)\underset{1}{C}-\underset{2}{C}=\underset{3}{C}$, l'ensemble des radicaux saturant $\underset{1}{C}$ est fort négatif par rapport à l'ensemble de ceux qui saturent $\underset{3}{C}$, le radical le plus négatif : (Ac) porté par $\underset{1}{C}$ tend à migrer en $\underset{3}{C}$. Je propose de nommer cette transposition : *migration négative* » (p. 367).

2. — En juillet 1925 et janvier 1927 (3) M. Vavon écrit et démontre par de très ingénieuses recherches, que : « le système de doubles liaisons conjuguées n'entraîne pas une facilité particulière d'hydrogénation par le noir de platine (ou de palladium, ou le nickel réduit) et ne permet pas l'hydrogénation partielle en 1.4. Il y a donc, le plus souvent, *opposition nette à ce point de vue entre la méthode catalytique et les méthodes à l'hydrogène naissant (sodium, amalgames)* ».

En 1922 (4) j'écrivais : « la forme $R-\underset{1}{CH^2}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH^2}-R$, est effectivement la forme obtenue toujours par hydrogénation du système conjugué, *mais seulement par l'amalgame de Na, à l'exclusion des autres agents d'hydrogénation* ».

3. — Je montrais en même temps, toujours par la même méthode, que cette hydrogénation en 1.4 devait être le résultat d'une transposition d'un genre spécial. En rapprochant ces conclusions (migration négative du brome expliquant la bromuration 1.4; transposition « alcaline » de la double liaison expliquant l'hydrogénation en 1.4), j'en déduisais que l'hypothèse des valences partielles de Thiele était au moins inutile pour expliquer les propriétés des doubles liaisons conjuguées. L'essai d'interprétation de M. Vavon démontre indirectement que cette hypothèse devient à présent plus nuisible qu'utile; puisque pour la conserver cet auteur est obligé de l'aggraver d'une seconde hypothèse (hydrogénation respectivement atomique ou moléculaire) pour que la théorie puisse garder son accord avec les faits.

II. — *Additions, coupures, transpositions et polarités induites.*

Juxtaposons les propositions que je publiais à ce sujet en 1921 (5) et celles que M. Prévost communiquait à la séance du 25 mars 1927 (6) (à la suite des études de Kirmann et des siennes) :

1. — « La décomposition « oléfinique » : $\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}} \rightarrow C=C + H-OH$ (I) est d'autant plus facile que l'oxhydryle éliminé abandonne un carbone

(3) G. Vavon et M. Jaker, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 81; *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 1124.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **31**, p. 373.

(5) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1921, t. **30**, p. 146.

(6) Seance du 25 mars 1927 de la section de Paris de la Société chim. *Bull.* (4), t. **41**, p. 616.

à saturation plus positive » (Gillet). « Des deux OH d'un glycol, celui qui part est fixé au carbone le plus positif » (Prévost).

2. — « Toutes choses égales, la décomposition « oléfinique » (I) sous l'action des acides ou de la chaleur seule, est d'autant plus facile que l'atome H s'éliminant avec OH, est porté par un C à saturation moins positive...

« Dans la réaction $C-R+C'-R \rightleftarrows C-R'+C'-R$, les négatifs s'échangent entre eux ainsi que les positifs, et ce, d'autant plus facilement que négatifs d'une part et positifs d'autre part sont moins différents entre eux... »

« ... Nous appellerons radical — ou en particulier carbone — positif ou négatif, l'atome C chargé de radicaux formant un ensemble relativement électropositif ou électronégatif. Cette valeur relative doit être établie en groupant tous les éléments et radicaux substituants possibles en une série du genre de la série électromotrice de Volta. » (Gillet, *loc. cit.*, pp. 148 et 249.)

« Les fixations se font dans le sens qui laisse la molécule le plus ionisée. Les départs et transpositions dans le sens qui la laisse le moins ionisée. Les transpositions ou coupures seraient donc exothermiques, et s'il y a ambiguité, c'est celles qui dégagent le plus d'énergie qui se font. La négativité d'un radical peut se mesurer : 1° par le potentiel des électrons... » (Prévost) (6).

M. Prévost a amorcé (comme moi-même) une telle série des potentiels sous forme d'une série d'inégalités. Il cite par exemple, pour $H, C^6H^5, C^6H^4, O-CH^3$, les mêmes « niveaux » relatifs que j'avais trouvés et utilisés moi-même (ainsi que d'autres auteurs d'ailleurs).

3. — M. Prévost met certainement en évidence des corollaires que je n'ai pas touchés; par exemple : celui de la polarité induite *alternée*. Mais, d'autre part, j'ai fait un certain nombre d'autres propositions que les études de M. Prévost ou d'autres auteurs pourraient contribuer à vérifier ou à contredire et que je me permets de rappeler à leur attention.

4. — Je dois ajouter que si nous voyons aujourd'hui se confirmer les règles principales que j'avais dégagées dès ce moment, il faut abandonner, comme de simples hypothèses de travail non confirmées, — et je l'ai fait moi-même depuis, — certaines autres généralisations que j'avais développées alors. Telles par exemple :

1° L'existence de la transposition méthylénique :

```
R  H   OH
|   \ /          R    \ /
C----C    ->    C---  C(+ H2O)   ->   C  C-R
```

avec le caractère général que je lui attribuais alors.

2° Le mécanisme général que j'admettais alors pour la transposition pinacolique.

J'ai indiqué dans la suite (7) que l'un et l'autre groupes de réac-

(7) Séance du 25 juillet 1924, section de Paris de la Société chim.; *Bull.*, 1924, t. 35, p. 1077.

tions s'interprétaient d'une manière beaucoup plus générale et pin simple en faisant intervenir la « tétravalence » de l'oxygène C dans OH etc. : son « pouvoir de coordination » donnerait naissanc à un groupement complexe au sein duquel se produisent tous le phénomènes de transposition.

III. — *Inégalité des quatre valences du carbone.*

J'avais, dans deux autres notes (8) établies toujours à l'aide d la même méthode de travail, énoncé l'hypothèse qu'un certai nombre de composés organiques contiennent des atomes de car bone bivalents. Presqu'en même temps (Mars 1922) j'étais amen par les faits eux-mêmes à mitiger cette affirmation d'une propos tion qui parut à l'époque encore plus hardie si possible : l'une de valences du carbone C n'était pas identique à l'une quelconque de trois autres, comme on l'avait cru jusqu'alors. (Voir la démonstra tion classique des traités, sur l'identité des quatre valences d carbone).

« *Les 4 valences du carbone ne sont pas identiques : elles formen 2 couples identiques entre eux au sens des propriétés de symétr près; les 2 valences de chaque couple possèdent à l'intérieur mên de la molécule une certaine solidarité.*

« Nous proposons d'appeler *versivalence* cette diversité d valences. A mesure que les 4 atomes ou radicaux liés par s 4 valences deviennent plus négatifs, l'atome C montre une tendan croissante à perdre les 2 radicaux liés à l'un des couples de valen sous forme d'une nouvelle molécule distincte : le C devient biva lent. Nous proposons le mot de *mutavalence* pour cette variatio de valence par paires.

« L'arrangement des 4 radicaux autour du C versivalent p réaction intramoléculaire des 2 couples de valences obéit au mêmes lois que j'ai déjà exprimées ailleurs pour la soudure sur double liaison éthylénique, et pour les réactions intramoléculair qui intéressent cette liaison ; ces lois sont d'ailleurs d'une port générale (5). L'effet de ces lois restreint beaucoup les formes po sibles de méthanes substitués isomères ; ceux qui restent en fait o donné lieu aux hypothèses imagées du C tétraédrique et de la st réochimie.

« La mutavalence se manifeste avec une facilité qui dépen essentiellement de la loi que j'ai déjà énoncée à propos de quelqu cas particuliers (8). Son intervention intramoléculaire dans l dérivés éthyléniques donne naissance à des isomères de propriét suffisamment différentes pour qu'on puisse les isoler, ce sont l isomères éthyléniques ou géométriques.

« Les vrais couples d'isomères à chaîne identique existent san doute réellement, d'après la conception que je propose, mais bea

(8) *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1921, t. 30, p. 329 et 1922, t. 31, p. 1:

coup de leurs propriétés sont indiscernables, d'après la même conception, peut-être toutes.

« A titre d'exemple, on peut écrire explicitement, dans ce dernier cas des isomères géométriques :

« Implicitement admise, cette conception permet très bien de conserver les manières habituelles de formuler (sans les liaisons transversales), et même faute de mieux les dénominations d'isomères stérique, géométrique, de stéréochimie. Il faut excepter l'isomère *méthylénique*, qui possède sa formule, son appellation et ses propriétés particulières (9). »

Je reproduis cette note telle quelle, d'après le brouillon que j'en possède. Les expressions insolites (les « hypothèses imagées » du C tétraédrique et de la stéréochimie) ou erronées elles-mêmes (« les deux couples de valences sont identiques entre eux ») sont le fait d'un excès de prudence et non d'un excès d'audace.

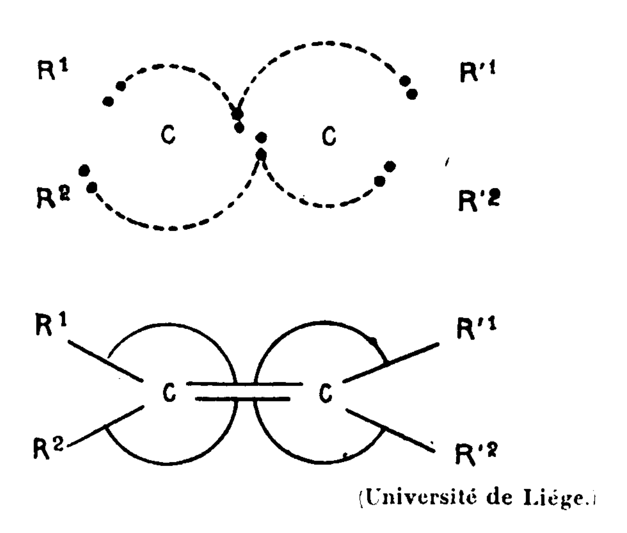
Or, on trouve dans le texte de la conférence de V. Henri sur la *Polarité des Molécules* (1924) : « ... *il semble donc que les 4 valences du carbone ne sont pas identiques entre elles.*

« Il résulte des mesures spectrales de Fowler (1924) que les différents électrons de valence ne sont pas identiques entre eux. Ces mesures conduisent à admettre que *2 électrons de valence du carbone se trouvent sur les orbites elliptiques* 2_1, *tandis que deux autres sur les orbites circulaires* 2_2... On devrait donc, dans la représentation du carbone, indiquer cette différence des 4 valences.... L'énergie nécessaire pour enlever à l'atome de carbone le premier électron de valence 2_2, est égale à 7-8 volts = 172,000 calories par gr. mol., celle qui est nécessaire pour enlever les deux électrons 2_2 est égale à 24,3 volts = 559,000 calories par gr. mol.
« Cette inégalité des différentes valences du carbone permet de
« rendre compte de l'apparition d'une polarité électrique dans le
« méthane, dont la formule devrait s'écrire :

H
·
H—C—H
·
H

(9) Cette note, inédite, avait été adressée en mars 1922 à M. G. Chavanne, professeur à l'Université de Bruxelles.

Il est intéressant de confronter avec les formules que je prop sais la manière imagée dont on pouvait représenter les mêm molécules d'après les conclusions de V. Henri :



(Université de Liége.)

N° 86. — Sur le bromure de l'acide isobutylphosphoreu par MM. T. MILOBEDZKI et S. KRAKOVIECKI.

(13.4.1927.)

Les bromures des acides alcoylphosphoreux n'étaient pas enc connus jusqu'à présent, bien que l'on ait déjà obtenu quelq chlorures analogues :

$Cl^2P(OC^4H^9$ iso), $Cl^2P(OC^5H^{11}$ iso) (1); $Cl^2P(OCH^3)$, $Cl^2P(OC^3H^7)$
$Cl^2P[OCH(CH^3)(CCl^3)]$ et $ClP[O.CH(CH^3)(CCl^3)]$ (3).

Nous avons réussi à obtenir le bromure de l'acide isobutylph phoreux :

$Br^2P(OC^4H^9$ iso)	$(HO)^2P(OC^4H^9$ iso)
Bromure de l'acide isobutylphosphoreux	Acide lui-même

par l'action d'une molécule d'alcool isobutylique sur une molé de tribromure de phosphore :

$$PBr^3 + HOC^4H^9 \text{ iso} \rightarrow Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso}) + HBr$$

(1) MENSCHUTKIN, *Ann.*, 1866, t. 139, p. 343.
(2) KOVALEWSKI, *Chem. Zentr.*, 1897, t. 2, p. 333.
(3) HENRY, *Chem. Zentr.*, 1905, t. 1, p. 1697.

en versant goutte à goutte par un tube à entonnoir de l'alcool dans le tribromure refroidi.

Environ 20 0/0 du tribromure ne prennent aucune part à la réaction et $3PBr^3$ peut être redistillé. Cela prouve qu'à côté du bromure de l'acide isobutylphosphoreux il se forme le bromure de l'acide diisobutylphosphoreux :

$$3PBr^3 + 3 \text{ iso } C^4H^9OH \rightarrow Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso}) + BrP(OC^4H^9 \text{ iso})^2 + 3HBr + PBr^3$$

Ce dernier, $BrP(OC^4H^9 \text{ iso})^2$, est tellement instable, qu'il se décompose pendant la distillation, même dans le vide. L'autre, $Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso})$, a été isolé par distillation fractionnée dans le vide des produits de la réaction; cependant il n'est pas très stable et se décompose partiellement pendant ce fractionnement aussi bien que quand on le laisse pendant quelque temps dans le tube scellé à la température ordinaire.

Dans les produits de la décomposition des bromures a été trouvé le isoC^4H^9Br; dans le ballon distillatoire il reste un mélange solide rouge. Une partie se dissout dans l'eau; dans cette solution aqueuse l'acide phosphoreux a été constaté. La partie du mélange insoluble dans l'eau, séchée dans l'exsiccateur, s'enflamme à une température de 40-50°.

Le pentabromure de phosphore transforme totalement le $Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso})$ d'après l'équation :

$$Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso}) + PBr^5 \rightarrow \text{iso } C^4H^9Br + OPBr^3 + PBr^3$$

Cela prouve que $Br^2P(OC^4H^9 \text{ iso})$ est un éther-sel et non point un dérivé des phosphines.

Propriétés. — Le bromure de l'acide isobutylphosphoreux est un liquide incolore ; $D_4^{17} = 1,673$; il bout à 85°-87 sous 20 mm. Hg.

Dosage de brome. — Subst., 0gr,1156; AgBr, 0gr,1651 ; Br 0/0, 60,69 (calc. 60,54). — *Dosage de phosphore* (procédé Carius). — Subst., 0gr,4550; 1gr,1567; $Mg^2P^2O^7$, 0gr,1895 ; 0gr,4882; P 0/0, 11,61 ; 11,78 (calc. 11,76).

(Université de Posnan. Institut de chimie minérale.)

N° 87. — Sur le dimagnésien du para-dibromo-benzène. Note de M. Raymond QUELET.

(7.5.1927.)

Depuis les mémoires d'Iotsitch (1) et de Bodroux (2) relatant l'action du magnésium sur la solution éthérée du para dibromobenzène, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de déterminer si, à côté du dérivé monomagnésien qui prend naissance normalement, il n'était pas possible d'obtenir une quantité

(1) IOTSITCH, *Journ. Soc phys. chim. R.*, 1904, t. 36, p. 8.
(2) BODROUX, *C. R.*, 1903 t. 136, p. 1138.

appréciable de dérivé dimagnésien. Bodroux lui-même avait dans ce but maintenu à l'ébullition pendant 12 h. une solution de bromure de *p*-bromophénylmagnésium avec un excès de magnésium, et dans le mémoire précipité il indique que le métal, dans ces conditions, n'était pas sensiblement attaqué.

Houben (3), reprenant les travaux de Bodroux, constate qu'en faisant agir le gaz carbonique sur le produit résultant de l'action du magnésium sur le dibromobenzène, il se forme une petite quantité d'acide phtalique, ce qui implique la présence d'un dimagnésien; mais, malgré tous les essais tentés, il n'a pu obtenir ce dérivé qu'à l'état de traces.

Plus récemment, Rink (4) a essayé, en se plaçant dans diverses conditions, de préparer ce dérivé dimagnésien; mais, dans tous les cas, la décomposition par l'eau du complexe obtenu n'a donné que des traces de benzine. L'auteur en conclut que le dérivé dimagnésien ne se forme qu'en très faible quantité, et il indique qu'à basse température, la réaction du magnésium sûr le *p*-dibromobenzène donne quantitativement le dérivé monomagnésien.

Ayant eu pour ma part à faire un usage fréquent de la combinaison magnésienne du *p*-dibromobenzène, j'ai été frappé dès le début, par les anomalies que présente la préparation de ce réactif. Ces anomalies impliquant la formation d'une proportion très appréciable de dérivé dimagnésien, j'ai été conduit à étudier le phénomène de plus près, et, dans la présente note, j'indiquerai les précisions que j'ai pu recueillir sur le bilan de la réaction.

Lorqu'on prépare la solution éthérée du bromure de *p*-bromophénylmagnésium, en opérant sur des quantités de l'ordre de la 1/2 molécule, si l'on ne met que la quantité de magnésium nécessaire à la formation théorique du monomagnésien, on constate que le métal a entièrement disparu, avant que la totalité du bromure soit introduite dans le mélange réactionnel. Et la quantité de dibromobenzène n'ayant pu de ce fait réagir n'est très pas négligeable, puisqu'on peut, en effet, en récupérer 7 à 8 0/0.

Pour que la totalité du dérivé bromé entre en combinaison, il est nécessaire d'opérer dans une quantité d'éther relativement grande en présence d'un excès de magnésium, et de maintenir le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures. Dans ce but, on peut employer le mode opératoire suivant: dans un ballon de 500 cc., on place 14 gr. de maguésium que l'on recouvre ensuite avec 50 cc. d'éther anhydre; on pèse d'autre part 1/2 molécule, soit 118 gr. de *p*-dibromobenzène; on en introduit environ le 1/3 dans le ballon tandis que le reste, dissous dans 200 cc. d'éther est placé dans une boule à brome, qui sera adaptée sur l'appareil.

La réaction, facile à amorcer par l'introduction d'une trace de brome ou d'iode devient rapidement tumultueuse, et il est bon de la modérer en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide. Lorsqu'elle est calmée, on ajoute la solution éthérée de dibromobenzène en réglant l'écoulement de façon à maintenir une ébullition

(3) Houben, *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 3796.
(4) Rink, *Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 3418.

assez vive. L'addition du bromure étant terminée, on chauffe doucement au B.-M.

Les résultats obtenus sont les suivants : au bout de 2 heures la quantité de magnésium entrée en réaction est supérieure à 13 gr., mais il reste encore des traces de dibromobenzène inaltéré ; au bout de 12 heures, il s'est dissous 13gr,75 de magnésium ; à partir de ce moment, quelle que soit la durée de la réaction, il ne se produit pas de changement sensible, et la totalité du dibromobenzène a disparu.

Donc : 1° La réaction en milieu éthéré du magnésium sur le *p*-dibromobenzène consomme, dès le début, plus de magnésium que ne le fait prévoir la formation quantitative d'un monomagnésien ;

2° On peut très facilement faire dissoudre 27gr,5 de magnésium dans une molécule de dibromobenzène, soit 3gr,2 de plus que ne l'exige théoriquement le monomagnésien.

Or, la réaction donnant naissance au bromure de *p*-bromophénylmagnésium n'est jamais quantitative, il se produit toujours dans une certaine mesure la réaction secondaire :

$$2C^6H^4\langle^{Br\ (1)}_{Br\ (4)} + Mg = MgBr^2 + Br\text{-}C^6H^4\text{-}C^6H^4\text{-}Br$$

qui consomme deux fois moins de magnésium que la réaction principale.

Comment donc expliquer la dépense exagérée en magnésium, sans admettre la formation d'un dérivé dimagnésien ? Étant donné la quantité de magnésium entrée en jeu, et en supposant que la réaction secondaire mentionnée ne se produise que dans une très faible mesure on doit admettre que le dérivé dimagnésien a pris naissance dans une proportion égale, sinon supérieure à 15 0/0.

Cependant, si, après avoir effectué la préparation du complexe comme il a été indiqué, sans avoir pris de précautions spéciales on cherche à mettre en évidence le dimagnésien au moyen de ses dérivés de condensation, par exemple avec l'eau ou le gaz carbonique on n'isole jamais que des traces de benzine ou d'ac. *p*-phtalique. Et c'est de ce fait que les chimistes ayant étudié la réaction ont déduit que le dimagnésien ne se formait qu'à l'état de traces. Cette déduction est fausse : le dimagnésien a bien pris naissance en quantités appréciables, mais au moment où on veut le caractériser, il est en partie transformé, et l'agent de transformation n'est autre que l'oxygène de l'air.

On constate en effet, que la solution organomagnésienne du *p*-dibromobenzène absorbe l'oxygène de l'air avec une avidité extraordinaire : l'activité d'une telle solution placée dans un ballon ouvert, tombe de 50 0/0 en quelques heures, et j'ai trouvé qu'après en avoir effectué la préparation comme il a été indiqué, dans un appareil en communication avec l'atmosphère, le rendement en dérivé magnésien déterminé par la méthode de Job et Reich est inférieur à 60 0/0.

Il apparaît doue comme indispensable, si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants, de préserver soigneusement le complexe magnésien de tout contact avec l'air. Et en effet, eu effectuant sa préparation dans une atmosphère d'hydrogène, on peut par la suite obtenir facilement des dérivés du dimagnésieu.

Ainsi, en décomposant par l'eau la solution obtenue à partir d'une 1/2 molécule de *p*-dibromobenzèue, et séparant par distillation, au moyen d'une colonne Robert les produits de la réaction j'ai obtenu, après une nouvelle rectification des différentes fractions : 5 gr. de benzine, 55 gr. de bromobenzène et 8 gr. environ de produits supérieurs. Ces chiffres correspondent respectivement à des rendements de 12,8 0/0 en dimagnésien, 70 0/0 en monomagnésien et 10 0/0 environ en *p.p*-dibromodiphényle.

Mais on conçoit que dans la séparation, par distillation fractionnée du mélange éther benzine, la perte en benzine est relativement grande, aussi on peut affirmer, comme cela découle des autres faits, que la quantité de dimagnésien ayant pris naissance dans la réaction est supérieure à 15 0/0.

Eu résumé, dans l'action du magnésium sur la solution éthérée du *p*-dibromobenzène, le rendement en bromure de *p*-bromophénylmagnésien n'est pas quantitatif, car il se forme, dès le début de la réaction une proportion appréciable de dérivé dimagnésien. Si l'on opère en présence d'un excès de magnésium, en maintenant le mélange à l'ébullition pendant un temps suffisamment long, le dimagnésium prend naissance avec un rendement tel, qu'il devient alors très facile de le mettre en évidence, à la condition toutefois de le préserver soigneusement de tout contact avec l'air.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

N° 88. — La réaction entre l'oxyde d'éthylène et la méthylaniline et l'éthylaniline; par G. GABEL.

(4.5.1927.)

Après avoir étudié la réaction entre l'oxyde d'éthylène et l'aniline (1), il nous sembla intéressant de transporter cette recherche sur les homologues de l'aniline, la méthyl et l'éthylaniline. Comme ces amines n'ont qu'un seul hydrogène actif par rapport aux α-oxydes, la réaction de l'oxyde d'éthylène n'a donné qu'un seul produit, c'est-à-dire l'amine-alcool avec un groupement d'amine tertiaire :

$$C^6H^5\text{-}NHR + \begin{matrix} CH^2 \diagdown \\ CH^2 \diagup \end{matrix} O = C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Nous avons effectué cette réaction dans des conditions identiques

(1) *D. ch. G.* 1925, p. 577 ; *Journal Chimique de l'Ukraine*, 1925, p. 7[illegible]

à celles de l'aniline et de l'oxyde d'éthylène, dans des tubes scellés chauffés au bain-marie. Comme l'eau exerce une influence positive très remarquable sur la réaction entre les oxydes et les amines grasses, nous avons voulu voir quel effet nous pourrions obtenir en ajoutant de l'eau. Nous avons fait en conséquence des expériences parallèles, pour la méthylaniline et l'éthylaniline, avec et sans eau.

Une molécule de méthylaniline (température d'ébullition de 192-193°) mélangée avec de l'oxyde d'éthylène (1-2 molécules) produit un liquide homogène presque incolore, qui a été chauffé pendant 10 heures au bain-marie bouillant. Le liquide brunissait beaucoup après le refroidissement.

Nous dûmes renoncer à une distillation ordinaire, parce que la fraction qui restait après élimination de la méthylaniline non entrée en réaction, se décomposait. Après des distillations réitérées sous une pression diminuée, nous rassemblâmes une fraction qui bouillait à 148-150° sous 13 mm. Cette fraction, comme le démontre le dosage d'azote, représente le méthylanilino-éthanol. Son rendement calculé sur la méthylaniline était faible : 15-20 0/0.

Une autre série d'expériences a été faite en ajoutant de l'eau, que nous prenions en quantité d'une molécule pour une molécule d'aniline. Le mélange obtenu dans ce cas n'était pas homogène : une petite couche d'eau en dessous, une couche de méthylaniline avec de l'oxyde d'éthylène au-dessus. Après avoir été chauffé au bain-marie bouillant pendant 8 heures le liquide brunissait, mais pas aussi fortement que dans le cas de la réaction faite sans eau. La couche d'eau fut saturée de K^2CO^3 et séparée de la couche supérieure, qui fut soumise à la distillation sous pression diminuée après avoir été séchée sur K^2CO^3. Le rendement en méthylanilino-éthanol, dans ce cas, était le même que dans le cas précédent.

Le méthyl-anilino-éthanol $C^6H^5.N(CH^3).CH^2CH^2OH$ est un liquide légèrement jaunâtre, d'un goût âcre, insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau chaude. La réaction sur le papier au tournesol était neutre. Il se dissout très bien dans les alcools CH^3OH, C^2H^5OH, l'acétone, l'éther et le benzène. Par son poids spécifique il se rapproche de l'eau.

Dosage de l'azote d'après Dumas. — Subst., 0gr,2078 ; 16cc,7 N à 16° sous 746 mm. — II. Subst., 0gr,2004 ; 15cc,6 N à 15° sous 750 mm. — Calculé pour $C^9H^{13}ON$: N 0/0, 9,27. — Trouvé : N 0/0, 9,17 et 8,95. — Poids spécifique : poids de l'eau à 0°, 1,0298 ; poids de l'aminoalcool à 0°, 1,0298 ; à 15°, 1,0146 ; d'où d_0^0, 1,0145 et d_0^{15}, 0,9995.

Il est possible, comme l'a démontré Gault (2), d'obtenir le méthylanilino-éthanol par réduction de l'amino-éther correspondant. La température d'ébullition de son produit est 150° sous une pression de 14 mill.

L'amino-alcool a été obtenu encore par Laoune (3), en chauffant la méthylaniline avec la chlorhydrine de l'éthylène pendant 35 h.

(2) *Bull.* (4), t. **3**, p. 37[illegible].
(3) *D. ch. G.*, t. **17**, p. [illegible].

à 100° avec un rendement de 65 0/0. D'après ses données la température d'ébullition était 218-219° sous 110 mill.

Quant aux dérivés du méthylanilino-éthanol, nous ne réussîmes pas à les obtenir, tout comme Laoune. En mélangeant des solutions du chlorhydrate avec du chlorure de platine il se produit très vite une réduction de platine. Cette réduction est encore plus rapide avec $AuCl^3$.

La formation du picrate ne réussit pas non plus. Il se sépare une masse vitreuse soluble dans l'alcool et l'acétone, mais non encline à la cristallisation.

Pendant la saturation de la solution de l'aminoalcool dans l'éther absolu par HCl, il se forme une masse visqueuse qui attire très facilement l'humidité et qui, par suite, n'a pas été analysée.

La réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'éthylaniline a été faite aussi avec et sans eau.

Par le mélange d'une molécule d'éthylaniline (202-204°) avec 1-2 molécules de l'oxyde d'éthylène il se produisait un liquide homogène qu'on chauffait au bain-marie pendant 12 heures. Alors le liquide brunissait, mais pas autant que dans le cas de la méthylaniline. Après quelques distillations à la pression atmosphérique, nous rassemblâmes une fraction (température d'ébullition 269-271°, pression 750 mill.) qui représentait l'éthyl-anilino-éthanol.

Le rendement dans ce cas est 22 0/0. Dans les mêmes conditions ont été faites des expériences avec de l'eau, prise en quantité d'une molécule pour une molécule d'oxyde. Si l'on y ajoute de l'eau, il se forme deux couches.

L'eau ajoutée dans ce cas ne produit aucun effet. Le rendement était exactement le même que dans l'expérience sans eau : 22 0/0. Son influence bienfaisante se manifestait seulement par le fait que le liquide ne se résinifiait pas aussi fortement pendant le chauffage.

L'éthyl-anilino-éthanol $C^6H^5.N(C^2H^5)CH^2CH^2OH$ est un liquide presque incolore, qui jaunit peu à peu, d'un goût âcre, bouillant à 269-271°. Il ne se décompose pas dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone. Il se dissout aussi dans les acides, mais difficilement. La réaction sur le papier au tournesol est neutre.

Dosage de N d'après Dumas. — I. Subst., 0gr,2834 ; 20cc,5 N à 18° sous 760 mm. — II. Subst., 0gr,2392 ; 17cc,8 N à 19° sous 738 mm. — Calculé pour $C^{10}H^{15}ON$: N 0/0, 8,48. — — Trouvé : N 0/0, 8,33 et 8,24.

Nous n'avons pas réussi non plus à obtenir des dérivés de l'éthyl-anilino-éthanol, bien qu'ils soient plus résistants que ceux du méthyl-anilino-éthanol. Le chloroplatinate se décompose aussi en donnant Pt, mais pas aussi vite. Gault (4), en appliquant sa méthode pour obtenir les amino-alcools par la réduction des amino-éthers ne parvint pas à obtenir l'éthyl-anilino-éthanol.

Mais on peut l'obtenir, comme l'a prouvé Laoune (5), par la réac-

(4) *Loc. cit.*
(5) *Loc. cit.*

tiou de la chlorhydrine de l'éthylène avec l'éthylauiline. La température d'ébullition de son produit est 267-268°,5.

En confrontant la marche et les produits de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'aniline et la réaction du même oxyde sur la méthyl et l'éthylamiline, nous obtenons ce qui suit :

		Temp. d'ébull.	Dérivés	Rendement
$C^6H^5-NH-CH^2-CH^2-OH$...	liquide	279-233°	obtenus	50 0/0
$C^6H^5-N(CH^2-CH^2-OH)^2$...	corps dur	350°	—	70-80
$C^6H^5-N(CH^3)-CH^2-CH^2-OH$....	liquide	218-219° (110mm)		15
$C^6H^5-N(C^2H^5)-CH^2-CH^2-OH$....	—	269-271°	—	22

En les comparant on remarque aussitôt que la réaction de l'oxyde d'éthylène marche le mieux avec l'aniline; dans ce cas, le chauffage durant 3-4 heures à 50-60°, le rendement en amino-alcool était 50 0/0; en chauffant pendant 6 heures à 100°, le rendement montait jusqu'à 70-80 0/0. Le rendement en méthyl-anilino-alcool, après chauffage pendant 10 heures à 100°, était 15 0/0; il était pour l'éthyl-anilino-alcool de 22 0/0. Cela ressort aussi des propriétés des amino-alcools. L'anilino-alcool donne, quoique non sans difficulté, des dérivés, mais ses homologues n'en donnent pas.

Si nous confrontons les méthyl et éthyl-anilino-alcools, nous voyons que la présence du radical méthylénique augmente la stabilité.

L'alcool méthyl-anilino-éthylique se décompose dans les conditions ordinaires de la distillation : il est nécessaire de faire la distillation sous une pression diminuée; l'alcool éthyl-anilino-éthylique est capable de supporter une distillation sous la pression ordinaire.

L'influence stabilisante de CH^2 ressort aussi clairement des propriétés des dérivés des amino-alcools : l'aurate et le platinate de l'alcool méthyl-anilino-éthylique se décomposent presque instantanément, ils sont plus stables chez l'alcool éthyl-anilino-éthylique.

La comparaison des réactions de l'oxyde d'éthylène avec les amines grasses et les anilines ne sera pas au profit de ces dernières. La réaction avec les amines grasses se produit bien plus facilement avec un rendement meilleur et l'on y obtient des produits secondaires plus stables.

Par exemple, l'oxyde d'éthylène, d'après Knorr (6) réagit avec la méthylamine à 0° et la réaction s'accomplit en quelques minutes; il réagit de même facilement sur l'éthylamine. Cette différence sera facile à comprendre si l'on confronte la basicité des amines grasses

(6) *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1069-1072.

et des anilines, parce que la basicité de l'amine joue un grand rôle dans les réactions avec les oxydes :

		Chaleur de neutralisation par HCl	Constante de dissociation électrolytique
CH^3-NH^2	(7).......	13,05 Cal	25° 5,0.10⁻⁴ (8)
C^2H^5-NH^2	(7)	13,20 —	25 5,6.10⁻⁴ (8)
C^4H^7-NH^2	(7).......	13,80 —	
$(CH^3)^2$-NH	(7).......	11,60 —	
$(C^2H^5)^2$-NH	(7).......	12,40 —	
C^6H^5-NH^2	(7).......	7,4 —	25° 5,7.10⁻¹⁰ (8)
C^6H^5-$NHCH^3$	(7).......	6,9 —	60 7,4.10⁻⁹ (8)

Je veux noter aussi deux particularités des réactions de l'oxyde d'éthylène sur les anilines : 1) l'eau n'y joue aucun rôle, 2) les trois anilino-alcools exposés à l'air dans un vase découvert s'oxydent facilement, en donnant une belle couleur bleue qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Dans ce cas l'alcol méthyl-anilino-éthylique est remarquablement instable, parce qu'il se transforme bien plus facilement en colorant.

(Kharkoff, Laboratoire organique de l'Université.)

N° 89. — Sur la préparation de l'indanone et du cétotétrahydronaphtalène (tétralone); par Mlle P. AMAGAT.

(13.5.1927.)

Au cours d'une étude sur les transpositions moléculaires, que nous poursuivons sous la direction de Mme Ramart, nous avons été amenées à faire la synthèse du triphényl-1.1.3-propène-1.

Nous désirions réaliser cette synthèse en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur la benzylacétophénone et en déshydratant l'alcool ainsi obtenu :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^5} - H^2O \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH = C\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^5}$$

Cette benzylacétophénone, nous espérions l'obtenir en condensant le chlorure d'hydrocinnamyle avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, d'après la méthode classique de Friedel et Crafts. Mais au lieu d'isoler un corps fondant à 73° et distillant à 191° sous 11 mm. qui est la benzylacétophénone, nous avons

(7) *Journ. Soc. chim. R.*, t. 41, p. 409.
(8) LANDOLT-BERNSTEIN.

obtenu un corps fondant à 42° et distillant à 126-127° sous 12 mm. et auquel l'analyse assigne comme formule brute C^9H^8O. Le point de fusion et l'analyse nous permettent de conclure à la formation d'indanone.

Ce corps a été préparé d'abord par Kipping en 1894 (1), puis par Haller et Bauer (2), d'après la méthode de Kipping modifiée.

Cette méthode consiste à ajouter dans un mortier, à du chlorure d'hydrocinnamyle dissous dans l'éther de pétrole 30-60°, du chlorure d'aluminium finement pulvérisé en broyant constamment la masse.

M. Delaville (3) appliquant cette méthode utilisa un dispositif permettant une agitation mécanique et observa l'influence de la température.

Cette méthode nécessite un brassage énergique de la masse et est assez délicate, celle que nous décrivons est beaucoup plus commode : Il est évident que la condensation du chlorure d'hydrocinnamyle en solution benzénique en présence de chlorure d'aluminium est une opération aisée. La réaction a lieu à froid et se fait avec d'excellents rendements.

A partir de 56 gr. de chlorure nous avons obtenu 39 gr. d'indanone, soit 90 0/0 de la théorie.

Le milieu dans lequel se fait la cyclisation du chlorure d'hydrocinnamyle n'est donc pas sans importance. La même influence du milieu sur la cyclisation, se manifeste quand on cherche à condenser le chlorure du phénylbutanoïque avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium. La réaction n'est pas normale. On n'obtient pas la cétone correspondante mais exclusivement, et avec un excellent rendement le cétohydronaphtalène (tétralone) :

C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-CO-Cl ⟶

```
     CH   CH²
CH /  \  /  \ CH²
CH \  /  \  / CH²
     CH   CO
```

En opérant dans l'éther de pétrole, Flussing et Hill (4) ont obtenu cette tétralone avec un rendement de 12 0/0 au lieu de 70 0/0. D'autre part, si l'on cherche à obtenir la phénylindénone par condensation du chlorure de cinnamyle avec le benzène en présence de $AlCl^3$ ce n'est pas l'indénone qui se forme mais la cétone à chaîne ouverte correspondante ou benzalacétophénone ; dans ce cas la réaction a lieu normalement.

(1) KIPPING, *J. of chem. Soc.*, 1894, p. 480.
(2) MM. A. HALLER et BAUER, *Ann., chim.* (9), 1921, t. 26, p. 341.
(3) M. DELAVILLE, Diplôme d'Études supérieures, 1923, Paris.
(4) FLUSSING et HILL, *J. of chem. Soc.*, t. 75, p. 147 ; C. BLATT, 1899, t. 1, p. 792.

Partie expérimentale.

Préparation de l'indanone.

```
CH    —CH²
CH     CH²
 CH  CO
```

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on introduit 1 molécule de chlorure d'aluminium et 5 molécules de benzène, puis on ajoute, goutte à goutte, 1 molécule de chlorure d'hydrocinnamyle. La réaction s'amorce rapidement et se continue à froid. Après avoir introduit le chlorure on laisse en contact les substances jusqu'à ce que l'on observe plus sensiblement le dégagement d'H.Cl. On reprend par de l'eau glacée chlorhydrique; la solution benzénique est décantée, lavée d'abord avec du carbonate de soude puis avec de l'eau et séchée sur SO^4Na^2. Le benzène est évaporé. Le résidu est distillé sous pression réduite. Le produit cherché passe à 126-127° sous 12 mm.; il se prend en masse par refroidissement. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il forme des petits cristaux blancs fondant à 42°.

Analyse. — Subs., 0gr,1817; Co^2, 0gr,5808; H^2O, 0gr,1131. — Calculé pour C^9H^8O : C 0/0, 87,4; H 0/0, 6,9. — Trouvé : C 0/0, 87,6, H 0/0, 7,0.

Préparation du cétohydronaphtalène (tétralone).

```
    CH  CH²
CH          CH²
CH          CH²
    CH  CO
```

Nous avons obtenu cette cétone en condensant le chlorure du phényl butanoïque en présence de chlorure d'aluminium au sein du benzène, dans les conditions expérimentales décrites précédemment. C'est un liquide incolore, à odeur de camphre.

Nous avons caractérisé la présence du groupement cétonique par la formation de la semicarbazone. F. (207°) (5).

Préparation du phénylbutanoïque $C^6H^5CH^2CH^2CH^2CO^2H$.

La préparation du phénylbutanoïque comporte un certain nombre d'opérations distinctes.

En réduisant le phénylacétate d'éthyle par le sodium et l'alcool on obtient le phényléthanol, lequel sous l'action du chlorure de thionyle, donne le chlorure de phényléthyle.

Par double décomposition avec l'iodure de K en solution acétonique le chlorure de phényléthyle est transformé en iodure.

Par action de l'iodure de phényléthyle sur le malonate d'éthyle sodé au moyen de l'éthylate de sodium, on obtient le phényléthylmalonate d'éthyle :

(5) Flussing et Hill, *loc. cit.*

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH{-}CH^2{-}CH^2{-}C^6H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Enfin, en saponifiant cet éther on obtient l'acide phényléthylmalonique qui, par distillation, donne l'acide phénylbutanoïque.

Préparation du chlorure de l'acide phénylbutanoïque :
$C^6H^5CH^2CH^2CH^2COCl$.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on fait réagir peu à peu 1 molécule 1/4 de chlorure de thionyle sur l'acide phénylbutanoïque. La réaction s'amorce à froid, on l'achève en chauffant au bain-marie. Le dégagement gazeux terminé, on chasse l'excès de $SOCl^2$ sous pression réduite et on distille le résidu.

Le chlorure bout à 140-142° sous 12 mm.

N° 90. — Procédé pour l'élimination des groupes sulfoniques dans les dérivés de l'anthraquinone ; par M. Charles MARSCHALK.

(2.5.1927.)

Nous venons d'avoir connaissance du brevet français n° 618.308, de l'I. G. Farben Industrie, Aktiengesellschaft, intitulé : « Procédé pour éliminer le groupe sulfonique de dérivés sulfonés de l'anthraquinone ». Ce brevet a été déposé en France le 16 avril 1926, et fut publié le 7 mars 1927. Il correspond à un brevet allemand déposé selon l'inventeur le 17 avril 1925.

Nous avons déposé le 13 mars 1925, donc environ un mois avant l'I. G., un pli cacheté à l'Office National de la Protection Industrielle, au nom de la Compagnie Nationale de Matières colorantes et Manufactures de Produits chimiques du Nord Réunies — Etablissements Kuhlmann —, pli cacheté dans lequel nous décrivons en principe les mêmes réactions.

Ce pli cacheté est ainsi libellé :

Procédé pour l'élimination complète des groupements sulfoconjugués dans les dérivés oxhydrylés de l'anthraquinone et en particulier procédé de préparation de la p.p-diamido anthrarufine.

« Il est un fait connu que dans certains dérivés de l'anthraquinone contenant un ou plusieurs groupements sulfoniques ces radicaux peuvent être éliminés partiellement ou complètement par des traitements plus ou moins énergiques (hydrolyse par des acides forts en présence de catalyseurs ou non ; action de réducteurs. Voir les brevets allemands 190.476, 110.880, 119.228).

« On a trouvé que les leucodérivés de certains acides oxyanthraquinone-sulfoniques perdaient leurs groupements sulfoniques avec

une grande facilité par simple chauffage en solution aqueuse avec ou sans addition d'alcalis ou de sels alcalins.

« Cette réaction a lieu également en absence d'air et néanmoins on observe la formation du dérivé quinonique dans lequel le groupe sulfoconjugué est substitué par un atome d'hydrogène ; il est donc probable que cette réaction est due à une transposition intramoléculaire avec rétablissement des groupements cétoniques et élimination du groupe sulfo sous forme de sulfite alcalin ou d'acide sulfureux.

« Ce procédé permet de préparer facilement à l'état de grande pureté et avec un très bon rendement certains produits intermédiaires tels que la *p.p*-diamidoanthraruflne par désulfonation de ses acides di- et monosulfoniques.

« La transformation de l'acide diamidoanthrarufine disulfonique (alizarine saphirol B) en acide monosulfonique (alizarine saphirol SE) a fait l'objet de plusieurs brevets, tandis que la désulfonation complète n'en a pas été décrite.

« Les exemples sont donnés à titre d'indication seulement ; il est entendu que les proportions et les températures peuvent varier dans une certaine mesure.

« *Exemple I.* — 1 partie d'acide leucoquinizarine-2-sulfonique obtenu par réduction de l'acide quinizarine-2-sulfonique par l'hydrosulfite ou le chlorure stanneux par exemple, est dissoute dans 100 parties d'eau chaude. On ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline. Il se forme immédiatement un précipité de quinizarine, même en absence d'air.

« Les eaux-mères acidulées par un acide minéral dégagent de l'acide sulfureux. A la place de carbonate de soude on peut également employer la lessive de soude ou la potasse.

« *Exemple II.* — 1 partie de sel sodique de l'acide diamidoanthrarufine-monosulfonique (alizarine saphirol SE) est dissoute dans 100 parties d'eau chaude. On réduit en leucodérivé par une des méthodes connues, par exemple l'addition de 1 partie d'hydrosulfite de soude. La solution bleue vire au rouge violacé. On ajoute ensuite 1 partie de carbonate de soude et chauffe au bouillon de préférence en absence d'air. La diamidoanthrarufine précipite aussitôt en flocons bleus violacés. On arrête la réaction lorsque les eaux-mères sont décolorées. On filtre, lave, sèche et cristallise de la nitrobenzine dans laquelle le produit de réaction est complètement soluble, contrairement à la matière première employée.

« *Exemple III.* — 1 partie de leucoquinizarine-2-sulfonate de soude est dissoute dans 100 parties d'eau. On porte la solution au bouillon en absence d'air. Il se forme en peu de temps un précipité insoluble dans l'eau qui se dissout en rouge vif dans l'acide sulfurique concentré, et donne toutes les réactions de la quinizarine.

« *Résumé.* — Procédé pour l'élimination complète des groupements sulfoconjugués dans les dérivés oxhydrylés de l'anthraquinone consistant à chauffer leurs leucodérivés en milieu aqueux en présence ou non d'alcalis ou de sels alcalins, de préférence en absence d'air. »

Nous avons observé cette réaction à l'occasion d'essais de scis-

sion que nous faisions sur l'acide 1-amido-4-anilido-anthraquinone-2-sulfonique.

Le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique alcoolique donnait, comme produit de scission, de l'aniline et, en ne poussant pas trop loin l'opération, un produit jaune soluble dans l'eau tiède qui, par l'action d'alcalis, se transformait rapidement, même à froid, en quinizarine.

Nous avons obtenu le même produit par réduction de l'acide quinizarine-2 sulfonique (brevet allemand 287.867), soit par le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, soit par l'hydrosulfite en solution aqueuse et en absence d'alcali.

Le colorant bleu initial se comportait de manière analogue. Lorsque nous traitions sa solution aqueuse par l'hydrosulfite de soude à température modérée, nous avons obtenu un produit de réduction brun jaune soluble dans l'eau tiède. Une addition de carbonate de soude ou de lessive de soude à cette solution provoque la précipitation immédiate d'un produit bleu, insoluble dans l'eau, exempt de soufre, donc désulfoné et réoxydé simultanément.

C'est l'étude plus approfondie de ces phénomènes qui nous a amené aux conclusions de notre pli cacheté.

Dans ce pli, nous avons mentionné la préparation de la *p.p*-diamidoanthrarufine par désulfonation de son acide di- et monosulfonique. Comme nous n'avons pas donné d'exemple pour le premier cas, nous l'ajouterons à cet endroit.

Préparation de la p.p-diamidoanthrarufine à partir de son acide 2.6-disulfonique en une seule phase.

Les quantités d'hydrosulfite nécessaires pour obtenir un résultat favorable dépendent de la teneur du colorant employé.

10 gr. diamidoanthraruline-2-6-disulfonate de soude à 78 0/0 sont dissous dans 1 litre d'eau à 60°.

On ajoute d'un seul jet :

8 gr. hydrosulfite poudre à 84 0/0.

La solution bleue devient rouge. On chauffe par un barboteur de vapeur à 85-90°.

On arrête l'opération quand les touches sur papier filtre donnent une auréole peu colorée et qui ne se modifie plus.

Il s'est formé un précipité violet bleu qui, vu au microscope, doit former des petites aiguilles bleues.

Si le produit est brun, il y a excès d'hydrosulfite, si par contre les jus sont violacés, il y a manque de réducteur. On filtre, lave avec une solution diluée de carbonate de soude pour éliminer les impuretés, ensuite à l'eau, puis on sèche.

La *p.p*-diamidoanthrarufine se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune verdâtre, qui vire au bleu par addition d'acide borique.

Contrairement au produit désulfoné, les acides mono- et disulfoniques sont solubles dans les solutions diluées de carbonate de soude, et insolubles dans le nitrobenzène.

Les rendements, dans ces conditions, sont de 85 0/0 de la théorie environ.

Nous avons également observé la transformation graduelle de l'acide disulfonique en acide monosulfonique. Nous ne l'avons pas mentionnée, parce que le même résultat pouvait être obtenu depuis longtemps par d'autres moyens (voir brevets allemands 190,476, 119.228, 108.578, 110.880) alors que la désulfonation complète était nouvelle.

En ce qui concerne le mécanisme de cette curieuse réaction, elle fait apparaître certaines substitutions dans la série anthraquinonique sous une lumière nouvelle, en éclairant le rôle que peuvent y jouer certains produits d'addition et leur transposition intramoléculaire.

Dans notre pli cacheté, nous n'avons intentionnellement pas insisté sur la constitution de ces produits d'addition qui, dans les cas envisagés. sont des produits de réduction. Nous les avons désignés par le terme général de « leucodérivés », expression qui a souvent été employée dans la série anthraquinonique, et parfois pour des produits de nature très différente.

Nous rappelons particulièrement les produits que l'on désigne par leucoquinizarine I et II dans le brevet allemand n° 89.027. Nous sommes d'avis que la leucoquinizarine I entre dans la même catégorie de produits de réduction que ceux que nous avons observés, car en vérité elle est un dérivé de la purpurine et se transforme en quinizarine par élimination d'eau et non par oxydation comme on l'admet dans ce brevet. Cette transformation qui est certainement due à une transposition intramoléculaire analogue à celles que nous avons décrites, est obtenue par la simple action de l'acide sulfurique concentré, ou d'alcalis eu milieu aqueux, eu absence d'air, par exemple dans une atmosphère d'hydrogène (1).

Il est pour ainsi dire certain que la fixation primaire de l'hydrogène se fait sur les groupes carbonyles du noyau anthraquinonique, et que ceux-ci sont rétablis à la suite de transpositions intramoléculaires qui ont pour résultat final l'élimination d'acide sulfureux dans le cas des produits sulfonés décrits ou d'eau, dans le cas des produits de réduction de la purpurine (« leucoquinizarine I » du brevet 89.027).

Vu la marche de la transposition on doit admettre une fixation préalable de deux atomes d'hydrogène, du moins pour le cas de l'acide quiuizarine-2-sulfonique et l'acide diamido-anthrarufine-mono-sulfonique. Il est tout naturel que ces produits de réduction doivent avoir une autre constitution que ceux que l'on obtient en milieu alcalin, ces derniers sont réoxydables à l'air comme on sait, et ne perdent pas leurs groupements sulfoniques sous l'action des alcalis (voir brevet allemand 108.578).

Nous écartons pour le moment toute spéculation sur la constitu-

(1) Ce n'est qu'après nos essais que nous avons eu connaissance du travail de K. H. Mayer et Sanders, *Ann.*, 1920, t. **420**, p. 124, qui ont constaté les mêmes faits avant nous et en ont donné une interprétation intéressante.

tion précise des produits d'hydrogénation intermédiaires et nous résumons le mécanisme de cette nouvelle réaction par les schémas suivants :

OH
CO
SO^3H
CO OH
$+ H^2$
→
CO OH
$+ H^2SO^4$
CO OH

NH^2
OH CO
SO^3Na
CO OH
NH^2
H^2
→
OH CO NH^2
$+ NaHSO^4$
NH^2 CO OH

(Laboratoire scientifique de la Compagnie nationale des matières colorantes et Manufactures de produits chimiques du Nord Réunies. Etablissements Kuhlmann, Usine de Villers-St-Paul.)

N° 91. — Contribution à l'étude du cholestérol (cholestérine). IIIe mémoire ; par M. E. MONTIGNIE.

(9.4.1927.)

1. — *Indice d'iode du cholestérol.*

La méthode de Hubl appliquée au cholestérol a donné des indices d'iode variables avec la durée de la détermination.

On opérant avec 0gr,50 du composé dissous dans 15 cc. de chloroforme on obtient les résultats suivants :

Temps en heures.	2h30	8	12	19	24	48	90
Indices	64,70	68,58	71,88	73,91	76,45	82,55	80,26

le maximum se trouvant situé aux environs de 50 heures. L'iode se fixe donc progressivement sur le cholestérol pour donner sans doute naissance à plusieurs dérivés iodés.

2. — *Action de l'acide sulfurique alcoolique sur les cholestérylènes.*

Le cholestérylène-α de Zwenger chauffé 3 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant avec 40 cc. d'alcool absolu et 5 gr. d'acide

sulfurique concentré laisse déposer après refroidissement des cristaux fusibles à 145° que l'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Le composé obtenu possède toutes les réactions du cholestérol ; même pouvoir rotatoire, dérivé bromé identique à celui du cholestérol. On peut donc admettre la réaction :

$$C^{27}H^{44} + H^2O = C^{27}H^{46}O$$

Si nous traitons de la même façon le β-cholestérylène ou oxyde de cholestéryle (que j'ai obtenu dans le mémoire précédent par action du bisulfate de potasse sur le cholestérol), on constate qu'il ne se produit pas de réaction, ce composé est un éther oxyde de formule :

$$\begin{matrix} C^{27}H^{45} \searrow \\ \quad\quad\quad\; O \\ C^{27}H^{45} \nearrow \end{matrix}$$

Comme le cholestérylène-α peut être obtenu par déshydratation du cholestérol au moyen de l'acide phosphorique ou du sulfate de cuivre à 200°, on peut écrire la réaction réversible :

$$\underset{\text{Cholestérol}}{C^{27}H^{46}O} \underset{\text{Hydratation}}{\overset{\text{Déshydratation}}{\rightleftarrows}} C^{27}H^{44} + H^2O$$

3. — *Action de l'anhydride phosphorique.*

Mauthner et Suida ont obtenu par action de l'acide phosphorique concentré l'α-cholestérylène.

Si nous faisons agir l'anhydride phosphorique, nous donnons naissance à deux composés :

L'α-cholestérylène précédent :

Le carbure $C^{26}H^{42}$.

On chauffe au bain d'huile de vaseline vers 150-160° pendant 25 minutes 2 gr. de cholestérol desséché et pulvérisé et 1 gr d'anhydride phosphorique.

On obtient après réaction un composé noir. On casse le tube. On lave le produit à l'eau pour enlever toute trace d'acide. On le traite par l'alcool à 95°. On évapore au bain-marie et reprend le résidu par un mélange à parties égales d'alcool à 95° et de benzène qui laisse insoluble un composé fondant à 79-80°, donnant la réaction de Libermann, fixant le brome, c'est l'α-cholestérylène, résultat de la déshydratation du cholestérol :

$$C^{27}H^{46}O = C^{27}H^{44} + H^2O$$

La solution précédente évaporée à l'air libre laisse déposer des fines aiguilles incolores fondant à 66 67°, fixant énergiquement le brome en solution chloroformique en donnant un bromure fusible à 61-62°.

Soumis à l'analyse ce composé donne :

Matière 0,112 CO^2 0,361 H^2O 0,119 C 0/0 = 88 H 0/0 = 11.85
Calculé pour $C^{26}H^{42}$ = 353 C 0/0 = 88.13 H 0/0 = 11.87

Le composé répond donc à la formule $C^{26}H^{42}$.

En même temps qu'une réaction de déshydratation il se produit une oxydation du cholestérol suivant la réaction :

$$C^{27}H^{46}O + 3O = C^{26}H^{42} + 2H^2O + CO^2 \qquad (2)$$

De sorte que la réaction totale peut s'écrire :

$$2C^{27}H^{46}O + 3O = C^{27}H^{44} + C^{26}H^{42} + CO^2 + 3H^2O$$

4. — *Action du bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique.*

Le bichromate d'argent en présence d'acide sulfurique oxyde le cholestérol en donnant de l'oxycholesténone $C^{27}H^{40}O^2$.

Le mélange suivant :

Bichromate d'argent	5
SO^4H^2 66° Bé	15
Eau	39
Cholesterol	3

est chauffé 20 à 25 minutes à l'ébullition. Il se dégage CO^2 qui fait mousser le liquide. Ce dernier verdit peu à peu, la mousse tombe. Il se forme un dépôt de sulfate d'argent. On laisse refroidir, on filtre, on additionne la liqueur verte d'éther et on agite à plusieurs reprises. Une solution éthérée jaunâtre surnage, on la laisse évaporer à l'air et on lave à l'eau pour enlever les acides. On la traite ensuite par le benzène qui laisse déposer une très faible quantité de produit insoluble. On évapore au bain-marie et on reprend par l'alcool méthylique bouillant qui par refroidissement laisse déposer des petits cristaux que l'on purifie par plusieurs cristallisations dans le même solvant. Ces cristaux fondent à 125°; mélangés à de l'oxycholesténone ils n'ont pas modifié son point de fusion.

Ce composé fixe le brome en solution chloroformique et ne donne pas la réaction de Libermann. La semicarbazide donne une semicarbazone cristallisée fusible à 134°. On peut donc admettre la réaction suivante :

$$C^{27}H^{46}O + 4O = C^{27}H^{40}O^2 + 3H^2O$$

Cette réaction ne produit que de l'oxycholesténone, alors que celle de J. Mauthner et Suida (*Mon. f. Ch.*, t. **17**, p. 579; 1896) conduit à l'obtention simultanée de l'α-oxycholesténol $C^{27}H^{42}O^2$, l'oxycholesténone $C^{27}H^{40}O^2$ et l'oxycholestènediol $C^{27}H^{42}O^3$.

N° 92. — Sur le dosage du soufre contenu dans la terre arable; par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(13.5.1927.)

Le soufre est un élément indispensable à la production végétale et l'on doit se préoccuper, plus qu'on l'a fait jusqu'à présent, de sa détermination quantitative dans la terre arable (1). Mais cette détermination n'est pas aussi facile à réaliser que cela paraît au premier abord. Une partie du soufre contenu dans le sol existe à l'état de sulfates, surtout de sulfate de calcium, mais, sans doute à cause des propriétés absorbantes des matières organiques et de l'argile, il faut déjà de multiples traitements par les acides étendus et chauds pour l'extraire.

Une autre partie du soufre est à l'état de combinaisons organiques : si l'on calcine l'échantillon de terre avant de procéder au dosage, presque tout ce soufre, au lieu de se fixer sur les cendres, disparaît avec les gaz de la combustion. Bien plus, quand il y a beaucoup de matières organiques, une portion des sulfates, réduits en sulfures, peut échapper sous la forme d'hydrogène sulfuré, si l'on n'y prend garde, au moment où l'ou reprend les cendres par un acide.

La calcination de la terre avec un carbonate alcalin et même avec un mélange de carbonate et de nitrate alcalins ne suffit pas, comme nous l'avons vérifié, pour oxyder et retenir la totalité du métalloïde.

On pourrait, théoriquement, utiliser la méthode de Carius, si employée en analyse organique élémentaire, mais, pratiquement, il n'y faut guère songer à cause de la faible proportion du soufre contenue dans la terre arable qui exigerait de chauffer en tubes scellés de trop grandes quantités de substances; sans compter la gêne due très souvent à la présence d'une proportion élevée de calcaire.

Berthelot et André ont imaginé autrefois, pour doser le soufre dans la terre et dans les plantes, de brûler la substance examinée dans un tube de verre, à l'aide d'un courant d'oxygène, en s'arrangeant pour que les produits de la combustion passent, avant de sortir du tube, à travers une colonne de carbouate de sodium chauffée au rouge, qui retient les gaz sulfurés. Après refroidissement, ou traite le contenu total du tube par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et l'on dose le soufre, passé en dissolution à l'état de sulfate (2). Cette méthode a réalisé un gros progrès, mais elle est assez difficile à conduire et ne se prête guère aux déterminations nombreuses que l'on peut avoir à faire au cours de recherches agricoles.

(1) Voir : Gabriel BERTRAND, *C. R. Ac. d'Agriculture*, 1927, t. 13, p. 146 et *Bull. agricol. de la Soc. d'Encouragement à l'Agriculture* (mars 1927), t. **47**, p. 19.

(2) *Ann. chim. Phys.* (6), 1888, t. **15**, p. 119 et *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 17

Nous avons pensé que la méthode proposée il y a une vingtaine d'années par l'un de nous, sous le nom de méthode mixte (3), pour le dosage du soufre dans le caoutchouc et ses produits de manufacture, pourrait convenir au dosage du même élément dans la terre arable. Cette méthode consiste à transformer la totalité du soufre à l'état de sulfate alcalin en oxydant la substance à analyser, d'abord partiellement, par chauffage avec un peu d'acide nitrique fumant, dans un matras ouvert, puis complètement, après addition d'un excès de nitrates et de carbonates alcalins, par fusion dans un creuset de nickel. Voici les détails de l'opération :

Un échantillon de terre fine séchée à l'air, du poids de 5 grammes, est introduit dans un matras de Kjeldahl (d'environ 200 cc.) avec 15 cent. cubes d'acide nitrique fumant (de densité 1,5), redistillé au laboratoire. On chauffe au bain-marie pendant une heure, en agitant de temps en temps, et l'on transvase le contenu du matras dans une capsule de porcelaine, en se servant d'un peu d'eau pour entraîner les dernières particules. On peut aussi effectuer cette attaque directement dans la capsule, en recouvrant avec un entonnoir d'un diamètre un peu inférieur à celui de la capsule. On lave alors soigneusement l'entonnoir avec un jet d'eau que l'on fait retomber dans la capsule, quand l'attaque est terminée.

On évapore au bain-marie jusqu'à ce que la masse ait atteint la consistance de pâte. On verse, en remuant, une solution de carbonate de sodium à 100 grammes par litre, à l'aide d'une pipette graduée, jusqu'à cessation d'effervescence, c'est-à-dire jusqu'à neutralisation de l'acide. Il faut de 6 à 10 centimètres cubes de la solution dont le sel est ainsi transformé en nitrate. On ajoute un volume de la solution égal à celui déjà employé et l'on transvase le mélange dans un creuset de nickel d'une capacité de 75 centimètres cubes.

A ce moment, le creuset renferme le produit de l'attaque de 5 grammes de terre, une quantité de nitrate de sodium et de carbonate de sodium en proportions équimoléculaires (4), correspondant au volume de la solution alcaline ajoutée, et de l'eau. Il n'y a pas assez du mélange des deux sels pour assurer l'oxydation complète et la désagrégation de la terre dans la phase suivante de l'opération : il en faut environ 10 grammes. On ajoute le complément sous forme d'un mélange équimoléculaire en poudre de nitrate et de carbonate de sodium (ou mieux de nitrate de potassium et de carbonate de sodium). On évapore à sec au bain-marie, puis l'on chauffe jusqu'à fusion, dans un petit four électrique, en remuant

(3) Parce qu'elle combine, d'une certaine manière, l'oxydation du métalloïde par la voie humide et par la voie sèche (Gabriel BERTRAND, *Le Caoutchouc et la Gutta Percha*, 4e année, 1907, p. 1201). Cette méthode, aussi générale que celle de Carius, a déjà donné lieu à plusieurs applications, dont, tout récemment, au dosage du soufre dans les combustibles liquides (L. BOISSELET, *Ann. de l'Office nat. des Comb. liq.*, mars 1927, t. 2, p. 37) et dans les soies naturelles (A. MOREL et P. SISLEY, *Bull. Soc. chim.* (4e), mars 1927, t. 41, p. 294).

(4) En négligeant le carbonate de sodium qui réagit sur le nitrate de calcium.

de temps en temps la masse pâteuse avec un gros fil de fer ou de nickel.

Quand l'attaque est terminée, qu'il n'y a plus aucun dégagement de gaz carbonique, on laisse refroidir, on reprend par l'eau, on verse dans une capsule de porcelaine, on additionne de 20 centimètres cubes de solution concentrée d'acide chlorhydrique pur et l'on évapore à sec. On arrose avec 10 nouveaux centimètres cubes d'acide chlorhydrique et l'on évapore encore une fois à sec. Ce double traitement a pour but de chasser l'acide nitrique et, en même temps, d'insolubiliser la silice. Il n'y a plus qu'à humecter d'acide chlorhydrique, à ajouter de l'eau, filtrer, et doser le soufre à l'état de sulfate de baryum, en prenant les précautions d'usage.

Une condition indispensable pour obtenir des résultats exacts est, comme l'un de nous l'a démontré autrefois (5), d'écarter radicalement le chauffage au gaz de toutes les phases de l'opération. Sans cela, une quantité non négligeable du soufre des produits de la combustion viendrait se fixer sur le contenu de la capsule, du creuset et, plus tard, du gobelet dans lequel on fait la précipitation du sulfate de baryum, et l'on obtiendrait des chiffres trop élevés. On pourrait même, en conséquence de cette cause d'erreur, trouver du soufre quand il n'y en aurait pas, par exemple, dans une expérience à blanc, avec des acides et des sels très purs. Le chauffage au pétrole n'est pas non plus recommandable. Quant au chauffage à l'alcool, d'ailleurs coûteux, il est en général insuffisant pour assurer la fusion au creuset. Nous nous servons d'un bain-marie et d'un petit four chauffés électriquement. C'est seulement en opérant dans cette condition que l'on peut arriver à contrôler et à obtenir des réactifs assez purs pour entreprendre des recherches sérieuses.

Nous donnons ici quelques résultats comparatifs obtenus avec une terre de jardin, terre relativement riche, par conséquent, en soufre et en matières organiques. Au moment de l'analyse, c'est-à-dire après dessiccation à l'air, cette terre renfermait 6,90 0/0 d'eau éliminable par chauffage à l'étuve à + 100°. Toutes les déterminations ci-dessous ont été faites en double, pour permettre de mieux apprécier le degré de précision de la méthode.

A. — *Dosage du soufre total par la méthode décrite* (méthode mixte).

En suivant exactement les détails donnés dans le mémoire :

	Échantillon nº 1	Échantillon nº 2
Sulfate de baryum pesé	0gr,1743	0gr,1761
Soufre 0/0 de terre sèche	0,5148	0,5201
— — (en moyenne)	0,5175	

B. — *Perte de soufre par calcination à l'air.*

On calcine les 5 grammes de terre au four à moufle, au rouge naissant. On ajoute après refroidissement 10 grammes d'un mélange

(5) Gabriel Bertrand, *Le Caoutchouc et la Gutta-Percha. loc. cit.*

équimoléculaire de nitrate et de carbonate de sodium ; on chauffe dans un creuset de nickel, au four électrique, et l'on poursuit l'opération comme il a été décrit plus haut :

	Echantillon N° 1	Echantillon N° 2
Sulfate de baryum pesé.................	0gr,1019	0gr,1035
Soufre 0/0 de terre sèche	0,3009	0,3057
— — (en moyenne)..	0,3033	
Perte 0/0 de soufre total.................	41,4	

C. — *Perte de soufre par calcination en présence d'un mélange de nitrate et de carbonate alcalins.*

Les 5 grammes de terre ont été traités directement dans le creuset de nickel par le mélange équimoléculaire de nitrate et de carbonate (10 gr.). On a incorporé à la terre environ les 1/5 du mélange, le reste a servi de couverture :

	Echantillon N° 1	Echantillon N° 2
Sulfate de baryum pesé.................	0gr,1535	0gr,1510
Soufre 0/0 de terre sèche	0,4533	0,4460
— — (en moyenne)..	0,4497	
Perte 0/0 de soufre total.................	13,1	

On voit par ces résultats à quelle perte importante on s'exposerait en continuant à employer pour le dosage du soufre dans la terre arable les méthodes B et C auxquelles on a surtout eu recours jusqu'à présent.

D. — *Dosage des sulfates préexistants. Difficulté de leur extraction.*

La nouvelle application de la méthode mixte que nous venons de décrire donne la totalité du soufre contenu dans la terre arable. En épuisant un échantillon de terre avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on peut obtenir, d'autre part, le soufre préexistant à l'état de sulfates. Mais, comme nous l'avons mentionné, il faut plusieurs extractions à l'eau acidulée pour enlever tous ces sels. Nous avons opéré sur la terre de jardin déjà analysée de la manière suivante :

5 grammes ont été placés dans un ballon avec 100 cent. cubes d'eau. On a ajouté assez d'acide chlorhydrique concentré pour neutraliser le calcaire, puis 2 cent. cubes en excès. On a fait bouillir une demi-heure au réfrigérant ascendant. On a décanté le liquide sur un filtre, lavé avec de l'eau acidulée à 2 0/0 d'acide chlorhydrique, de manière à recueillir 110 cent. cubes dans lesquels on a précipité le soufre sulfaté par le chlorure de baryum, après neutralisation partielle avec de l'ammoniaque.

Le filtre ayant servi à l'extraction précédente a été introduit dans le ballon avec la terre non entraînée : on a ajouté 100 cent. cubes d'eau contenant 2 cent. cubes d'acide chlorhydrique ; on a fait

bouillir une demi-heure, filtré et dosé l'acide sulfurique comme ci-dessus.

Trois nouvelles extractions semblables ont été effectuées pour s'assurer de l'épuisement pratiquement complet de la terre en sulfates. Voici les chiffres obtenus, la série des opérations étant faite en double :

	Echantillon N° 1	Echantillon n° 2
1re extraction :		
Sulfate de baryum pesé.....	0gr,0338	0gr,0326
Soufre 0/0 de terre sèche ...	0,0997	0,0962
2e extraction :		
Sulfate de baryum pesé.....	0gr,0031	0gr,0029
Soufre 0/0 de terre sèche ...	0,0091	0,0086
3e extraction :		
Sulfate de baryum pesé.....	0gr,0012	0gr,0011
Soufre 0/0 de terre sèche ...	0,0035	0,0032
4e extraction :		
Sulfate de baryum pesé.....	0gr,0002	0gr,0003
Soufre 0/0 de terre sèche ...	0,0006	0,0009
5e extraction :		
Sulfate de baryum pesé.....	0gr,0002	0gr,0002
Soufre 0/0 de terre sèche ...	0,0006	0,0006

Les poids de sulfate de baryum obtenus dans les deux dernières extractions étant constants et à peu près de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, on peut conclure qu'il n'a pas fallu moins de trois extractions avec l'eau acidulée pour épuiser pratiquement la terre de ses sulfates, dans les conditions où nous avons opéré. La quantité du soufre des sulfates préexistants serait alors très voisine de :

	Echantillon N° 1	Echantillon N° 2
0/0 de terre sèche.............	0,1129	0,1089
Soit en moyenne..............	0,1109	

E. — *Dosage du soufre organique.*

En retranchant du soufre total celui qui provient des sulfates préexistants, on obtient, au moins pour la majorité des terres naturelles, la teneur en soufre organique. Cette teneur est ici de :

	Echantillon n° 1	Echantillon N° 2
0/0 de terre sèche.............	0,4019	0,4112
Soit en moyenne..............	0,4066	

Il va de soi que dans le cas où une terre aurait été additionnée de soufre en poudre la partie de cet élément qui n'aurait pas été oxydée par les processus naturels serait comptée comme soufre organique.

N° 93. — Influence de la réaction absolue du sol sur la formation et la composition de l'essence de Marjolaine; par M. Henry DEEL et Mme Henry DEEL.

(14.5.1927.)

Nos expériences ont porté sur des cultures d'*Origanum majorana* provenant d'un lot de graines homogènes récoltées sur des plantes de la région, semées en pépinières et repiquées après germination dans des conditions identiques de façon à obtenir une plantation uniforme. Les cultures ont été faites dans le même sol agrologique dont la réaction absolue avait été uniformisée par une culture antérieure prolongée sans apport artificiel d'engrais. La plantation a été divisée en 6 lots; un servant de témoin et chacun des 5 autres recevant un apport artificiel différent. Les engrais sont ajoutés aux époques habituelles et les déterminations des P_H faites au moment de la récolte. Les conclusions seront donc tirées des valeurs de P_H en fin de culture c'est-à-dire au moment de la maturité des plantes.

Les formules d'engrais ont été choisies de façon à restituer exactement au sol les éléments fertilisants enlevés par la plantation.

Les formules employées correspondent aux valeurs suivantes :

FORMULE I.

Azote nitrique	1168
Acide phosphorique	18
Potasse	99

FORMULE II.

Azote ammoniacal	1168
Acide phosphorique	18
Potasse	99

FORMULE III.

Azote organique	1168
Acide phosphorique	18
Potasse	99

FORMULE IV.

Azote nitrique	584
Azote ammoniacal	584
Acide phosphorique	18
Potasse	99

Formule V.

Azote ammoniacal	584
Azote organique	584
Acide phosphorique	18
Potasse	99

Les quantités sont exprimées en molécules-grammes de N, P^2O^5 et K^2O par hectare.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Rendement en plantes et en essence.

	Mélanges :					
	I	II	III	IV	V	Témoin
P_H du sol	2,9	9,5	6,8	5,6	5,3	7,6
Poids de plantes à l'Ha	693	**7838**	2530	2323	2134	3162
Poids d'essence à l'Ha	0,977	**17,141**	5,667	5,319	4,460	7,363
Essence 0/0 de plante	0,141	0,218	0,224	0,229	0,209	0,233

Analyse de l'essence.

	Mélanges :					
	I	II	III	IV	V	Témoin
Densité à 15°	0,9086	0,8840	0,8937	0,8772	0,8803	0,8860
Pouvoir rotatoire	19°82	14°36	15°24	17°28	16°12	17°16
Indice de réfraction	1,4744	1,4632	1,4739	1,4756	1,4740	1,4730
Alcool total	19,18	**25,82**	22,94	22,16	21,15	21,93
Alcool libre	14,70	**22,35**	20,11	19,25	18,07	18,39
Éthers	5,70	3,39	3,60	3,71	3,92	4,51

L'examen de ces tableaux permet les conclusions suivantes :

I. — Le P_H optimum est voisin de 9,5. Le rendement en plante et en essence diminue avec la diminution du P_H d'autant plus que celui-ci diminue davantage.

II. — Les variations du P_H sont sans grande influence sur le rendement en essence 0/0 de plante excepté pour la zone très acide très éloignée par conséquent du P_H optimum où ce rendement diminue.

III. — La valeur optima du P_H est également celle qui donne la proportion maxima en alcool total et en alcool libre de l'essence.

Les variations de P_H semblent n'intervenir que sur le poids total de la récolte et la teneur de l'essence en alcool ces deux phénomènes suivant une marche parallèle. Il y a donc avantage tant au point de vue agricole qu'au point de vue industriel à cultiver la marjolaine dans un terrain dont le P_H est voisin du P_H optimum. Il faut éviter par suite des apports d'engrais susceptibles de modifier le P_H dans un sens contraire au but poursuivi.

(Travail du Laboratoire particulier des auteurs,
à Cannes (Alpes-Maritimes.)

N° 94. — Sur l'étendue de l'emploi du borax en acidimétrie; par M. T. MILOBEDZKI et Mlle H. KAMINSKA.

(13.4.1927.)

Parmi les sels, employés en acidimétrie pour la préparation des solutions titrées fondamentales, le carbonate de sodium desséché est cité dans les précis de chimie analytique en tête des autres; le borax n'est nommé qu'après lui et encore pas toujours.

Ce dernier sel a été recommandé comme substance fondamentale en acidimétrie par Salzer (1), mais il n'a pas trouvé l'application qu'il mérite.

Le borax est un sel de l'acide borique incomparablement plus faible que l'acide carbonique. C'est pourquoi, pendant le titrage du borax, on peut employer le rouge de méthyle comme indicateur au lieu de l'orangé de méthyle (2).

On y gagne doublement : en premier lieu en ce que le virage du rouge est plus net que celui de l'orangé ; en deuxième lieu en ce qu'en déterminant le titre d'un acide dans les solutions 0,1 normales en présence du rouge de méthyle nous commettons une inexactitude de — 0,2 0/0 en comparaison du titre véritable, tandis que la différence des mêmes titres en présence de l'orangé se monte à — 0,4 0/0 (3).

En tout cas, pendant le titrage de la soude on peut chasser le CO^2 en faisant bouillir la solution, mais alors la concentration s'accroît de plus en plus, ce qui diminue la précision du dosage.

(1) *Z. Anal. Chem.*, 1893, t. 32, p. 529.
(2) KOLTHOFF, *Chem. Zentr.*, 1926, t. 1, p. 1857.
(3) T. MILOBEDZKI et S. JAJTE, *Roczniki chemji*, 1926, t. 6, p. 180.

Le borax présente aussi un avantage sur la soude à cause de l facilité de l'obtenir à l'état cristallisé; on obtient, au contraire, l carbonate de sodium sec par un procédé purement empirique sou une forme pulvérisée hygroscopique.

Quoique le borax cristallise dans les limites 0°-100° tantôt ave 10 molécules d'eau, tantôt avec 5 molécules, cependant une form de borax $Na^2B^4O^7.10H^2O$ tout à fait pure peut être obtenue e employant une concentration convenable : Il faut préparer un solution saturée possédant uu tel degré de concentration, que le cristaux commencent à se déposer au-dessus de 60°. Une telle solu tion saturée à chaud contient 142 gr. de borax pour 1000 gr. d'eau dans ce cas on obtient à froid env. 130 gr. de $Na^2B^4O^7.10H^2O$ par faitement pur.

Le sel obtenu de cette manière, non seulement n'est pas hygros copique, mais encore il est connu pour être une substance qu s'effleurit très facilement. Dans cette altération, CO^2 doit jouer u rôle des plus importants car il est connu depuis longtemps que le solutions du borax absorbent CO^2 de l'air (4).

Dans le but de rechercher les meilleures conditions d'emploi d borax en acidimétrie, nous avons examiné l'influence du CO humide sur des échantillons purs et secs de $Na^2B^4O^7.10H^2O$ ensuite, nous avons trouvé une manière simple et facile de le conserver; enfin nous avons fait des recherches comparatives su la détermination du titre de HCl au moyen de la soude en présenc du « cap » (de l'extrait du chou rouge) (5) et au moyen du borax e présence du rouge de méthyle.

I. Quant à l'influence du CO^2 humide sur $Na^2B^4O^7.10H^2O$, nou nous sommes assurés de ce que, même le borax cristallisé, main tenu dans une atmosphère saturée de CO^2 humide, quoique sec e apparence, a gagné en poids dans le courant de trois semaine env. 6 0/0.

II. Quant à la conservation du $Na^2B^4O^7.10H^2O$ il a fallu trouve un milieu dont la tension de vapeur aqueuse fut celle du borax lu même. La solution saturée, qui reste après cristallisation du bora possède une telle tension. Et c'est à cause de cette propriété que l conservation du $Na^2B^4O^7.10H^2O$ en présence de cette soluti devait donner les meilleurs résultats, ce qui n'a pas manqué :

Poids du borax séché pendant 2 jours à l'air 30 IV 1926	Après conservation dans un exsiccateur au-dessus de la solution saturée du même borax jusqu'au 6 X 1926	Différence
11,3494	11,3468	— 0gr,0026 = — 0,02 0/0

III. La différence entre le titre véritable de HCl, déterminé pa

(4) Gmelin-Kraut, *Handbuch d. anorg. Chemie.*, 1906, t. **2**, p. 421.
(5) T. Milobedzki et S. Jajte, *loc. cit.*

CO^3Na^2 en présence du « cap » pendant l'élimination du CO^2, par ébullition, et celui du borax, nouvellement préparé et séché à l'air, se monte à — 0,2 0/0. Le borax, conservé dans un exsiccateur au dessus de sa solution saturée, montre la même différence. Cette différence (— 0,2 0/0) correspond à la différence entre l'état de neutralisation indiqué par le rouge de méthyle ($P_H = 5 - 6$) et l'état de neutralisation véritable indiqué par le « cap » ($P_H = 6,8 - 7,1$).

1) Concentration du HCl, déterminée par CO^3Na^2	= 0,1391 *n* (« cap »)
2) Concentration du HCl, déterminée par CO^3Na^2, séché pendant 2 jours à l'air..................	= 0,1388 *n* (rouge de méthyle)
3) Concentration du HCl, déterminée par le borax, conservé pendant 5 mois au-dessus de la solution saturée du même borax.....	= 0,1389 *n* (rouge de méthyle)

Différence = 0,1391 — 0,1388 = 0,0003 = 0,2 0/0

C'est pourquoi en titrant un acide par le borax en solution 0,1 normale nous obtenons un titre exact après avoir fait la correction de — 0,2 0/0 qui provient de la différence entre les points de virage des indicateurs cités.

IV. Le seul inconvénient du borax est sa faible solubilité dans l'eau. Cependant les solutions 0,08-0,09 normales de cette substance fondamentale ne risquent guère de cristalliser à température ordinaire; cette concentration est rapprochée de la concentration 0.1 normale le plus souvent employée dans les recherches scientifiques et dans l'enseignement.

Quand il s'agit de titrer des acides aux concentrations employées dans l'analyse industrielle (par exemple 1/1 normales) on peut dissoudre et neutraliser le borax à chaud, dans ce cas. sans porter préjudice à l'exactitude.

En surplus, nous avons examiné à nouveau, en présence du « cap » comme indicateur, la méthode de Sörensen en obtenant la solution de NaOH ne renfermant pas de carbonate.

Malgré que toutes les précautions de rigueur eussent été observées, la solution de NaOH contenait environ 0,5 0/0 d'équivalents saturés de CO^2 :

25 cc. 0,1391 *n*. HCl ont été neutralisés à froid par 32,76 cc. NaOH + Na^2CO^3 jusqu'au virage bleu vert du « cap », qui correspond à $NaHCO^3$. 25 cc. du même HCl ont été neutralisés, après avoir fait

bouillir pour éliminer complètement le CO^2, par 32,68 cc. de la même solution alcaline jusqu'au virage bleu du « cap », qui correspond à la neutralisation véritable. 32,76 — 32,68 = 0,08 cc. Nous avons trouvé, que dans 32,68 cc. de la solution NaOH — Na^2CO^3 0,08 cc. avaient été saturés en $NaHCO^3$; c'est-à-dire que 0,16 cc. de NaOH ont été réellement saturés en Na^2CO^3. Il se trouve donc dans notre solution alcaline environ 0,5 0/0 équivalents de NaOH qui sont saturés en Na^2CO^3.

La présence du carbonate dans cette solution a été constatée aussi qualitativement par le virage court du « cap » à cause d'une hydratation lente du CO^2.

(Université de Posnan. Institut de chimie minérale.)

LA CRISTALLISATION ET LA STRUCTURE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 25 février 1927,

Par M. Albert PORTEVIN,

Maître de conférences de Métallurgie et de Sidérurgie à l'École Centrale des Arts et Manufactures.

Il y a une quarantaine d'années, l'étude des alliages, c'est-à-dire des mélanges métalliques, était sans contredit l'une des plus arriérées de la chimie minérale. Depuis, elle a été l'objet d'un nombre formidable de recherches et nos connaissances à ce sujet se sont développées au point que, non seulement ce retard a été rattrapé, mais qu'actuellement elles forment un corps de doctrine qui peut servir de modèle dont on peut heureusement s'inspirer dans les autres branches de la chimie.

Cette étude a suscité en effet des méthodes d'investigation et des procédés d'étude nouveaux, dont l'application généralisée peut apporter des résultats nouveaux et des précisions inespérées.

L'examen microscopique nous fait apparaître les alliages comme formés par la juxtaposition et l'enchevêtrement de particules, de grosseur et de forme très variables, et que nous appellerons *éléments de structure* ou *grains*.

Ces éléments de structure ou grains sont cristallisés ; chacun d'eux étant un cristal de forme extérieure en général non régulière et quelconque (cristal allotriomorphique), ils peuvent être chimiquement identiques ou différents.

Dans le premier cas (*fig.* 1 et 2, Pl. I), l'alliage est formé d'une seule phase, dont la concentration ou composition chimique est celle de l'alliage ; dans le deuxième cas (voir *fig.* 6, Pl. II et 11, Pl. I), les éléments de structure appartiennent à deux ou plusieurs phases et l'alliage est chimiquement défini par la connaissance de la nature, de la concentration et de la proportion des phases en mélange.

L'étude des alliages comporte donc un double aspect :

1° Recherche de la *constitution chimique*, c'est-à-dire de la nature chimique, de la concentration, et de la proportion des phases qui

contiennent l'alliage, autrement dit, des constituants métallographiques.

C'est en quelque sorte l'analyse chimique *immédiate* du mélange.

2° Étude de l'architecture interne de l'alliage, c'est-à-dire de la grosseur, de la forme, et du mode de répartition ou d'assemblage des particules ou éléments de structure ; c'est la description morphologique de la structure, que nous appellerons plus simplement *étude de la structure.*

Elle se complète par l'étude de la structure même de chaque élément de structure, c'est-à-dire par celle du réseau cristallin de chaque grain et de son orientation relative.

En fait, ces deux expressions, constitution et structure, sont très souvent employées indifféremment par les auteurs qui parlent d'alliages et ceci est regrettable; aussi nous avons tenu à définir et à préciser le sens exact dans lequel nous les employons ; ceci pour la commodité et la clarté du langage et surtout pour éviter les confusions fréquentes qui naissent de ce fait dans l'esprit des lecteurs.

Comme les propriétés des alliages sont sous la dépendance à la fois de la constitution chimique et de la structure, en apparence ces 2 problèmes ont recours aux mêmes méthodes d'étude. En réalité, les procédés d'investigation mis en œuvre sont plus spécialement adaptés à chacun d'eux, car les propriétés sont affectées à des degrés divers par les modifications de la constitution et de la structure. C'est ce que nous voudrions tout d'abord faire ressortir, quoique cela s'écarte un peu de l'objet de cette Conférence ; mais il nous paraît utile d'insister pour bien situer le problème de la structure.

D'une manière générale, l'étude des alliages a recours à des méthodes directes et des méthodes indirectes :

1° *Méthodes directes* permettent l'étude d'un seul échantillon : ce sont la micrographie et la macrographie ou étude de surfaces planes, polies et convenablement attaquées et la méthode chimique dans laquelle on cherche à isoler, par l'action des réactifs chimiques, les constituants de l'alliage.

2° *Méthodes indirectes* dans lesquelles on étudie la variation d'une propriété quelconque, soit en fonction de la température, soit en fonction de la composition chimique pour une série d'alliages. Il y a autant de méthodes qu'il y a de propriétés, physiques, chimiques ou mécaniques.

A ces méthodes est venue s'adjoindre, depuis une dizaine d'années, la spectrographie aux rayons X, qui, en atteignant le réseau cristallin formé par les atomes, s'annonce comme extrêmement féconde.

En fait, et sans entrer dans les détails, on peut dire que :

1° *Les propriétés physiques* (dilatation, propriétés calorifiques et électriques) sont principalement influencées par la constitution ; (les modifications de structure seules ne les affectent en général que d'une quantité inférieure au dixième de leur valeur).

2° *Les propriétés mécaniques et magnétiques* sont sous la dépendance à la fois de la constitution et de la structure.

3° *L'aspect micrographique et les spectrogrammes aux rayons X* dépendent principalement de la structure.

Quant aux propriétés chimiques, leurs relations avec la constitution et la structure sont encore mal définies et non systématisées et, en fait, la part qui revient aux méthodes chimiques dans l'acquisition de nos connaissances actuelles sur les alliages est extrêmement restreinte et leur utilisation a souvent donné lieu à des conclusions reconnues erronées depuis.

De sorte que l'étude de la constitution chimique, qui doit logiquement et expérimentalement précéder celle de la structure, fait appel à des méthodes indirectes *purement physiques*, qu'il s'agisse du tracé des diagrammes d'équilibre ou de l'étude plus complexe des états hors d'équilibre, c'est-à-dire du mécanisme de la trempe.

En principe, et d'une manière générale, ces méthodes physico-thermiques consistent essentiellement à tracer les courbes donnant les variations d'une propriété physique π en fonction de la température θ et à noter les températures correspondant aux points singuliers de ces courbes ainsi que l'amplitude de ces singularités.

Pour les variations de chaleur spécifique cela se ramène au tracé de la courbe $\theta = f(t)$, donnant la température θ en fonction du temps t, puisque toute variation de la chaleur spécifique correspond à un dégagement ou une absorption de chaleur modifiant la loi d'échauffement ou de refroidissement.

On peut, pour obtenir plus de sensibilité, tracer les courbes dérivées des précédentes.

Il importe que le tracé de ces courbes soit réalisé d'une manière automatique, c'est-à-dire par enregistrement, afin de déceler avec précision et sécurité les moindres singularités.

C'est l'étude des alliages qui a donné naissance à ces méthodes et qui a porté certaines d'entre elles, tant dans la technique expérimentale que dans l'interprétation des résultats, à un degré de perfection tel qu'elles constituent de véritables procédés d'investigation indépendants et des méthodes particulières d'analyse qualitative et quantitative.

Aussi, l'analyse thermique ou étude des courbes $\theta = f(t)$ et des courbes dérivées, a-t-elle été étendue à tous les systèmes chimiques en apportant une contribution extrêmement féconde par la nouveauté et la précision des résultats acquis.

A l'heure actuelle, l'analyse dilatométrique des alliages, grâce aux appareils de M. Chevenard, peut désormais rivaliser avec l'analyse thermique et lui apparaît même supérieure, tant par sa précision et sa sensibilité que parce qu'elle ne nécessite pas de corrections d'amplitude pour tenir compte de la vitesse des variations thermiques. Elle devra également être transposée pour l'étude de tous les systèmes chimiques solides et, à cet égard, on peut rappeler comme exemple d'application les résultats obtenus par M. Chaudron et ses élèves dans leurs recherches sur les oxydes métalliques.

Les propriétés électriques, et plus généralement les autres propriétés physiques, sont le point de départ d'autant de méthodes physicothermiques utilisées jusqu'à présent pour les alliages et qui viennent heureusement compléter et confirmer les résultats des

méthodes précédentes sans présenter encore leur caractère de généralité.

Il est à souhaiter que les méthodes d'analyse thermique et dilatométrique actuellement tout à fait au point, pénètrent maintenant de plus en plus dans l'industrie chimique, au lieu de demeurer trop cantonnées dans l'étude des alliages avec quelques tentatives isolées d'applications aux réactions métallurgiques. Il y a un champ d'investigation considérable à explorer. Un exemple récent d'application est fourni par les remarquables travaux de M. Jolibois et ses collaborateurs sur le plâtre.

La constitution des alliages étant connue par ces méthodes, l'étude de la structure peut être entreprise, avec les procédés qui lui sont propres et qui se réduisent à deux :

1° L'étude de surfaces polies et attaquées, faite avec ou sans le secours du microscope, c'est-à-dire la micrographie et la macrographie.

On peut compléter par l'examen des cassures et de l'effet superficiel des déformations.

Cette étude fournit la morphologie de la structure ou connaissance descriptive de la forme, de la grosseur, et de l'arrangement des particules ou grains, éléments de construction de l'architecture interne de l'alliage.

2° L'étude spectrographique aux rayons X qui définit le réseau cristallin des grains donnant les caractéristiques et l'orientation de ce réseau.

Muni de ces données sur la constitution et la structure, on peut aborder avec fruit, et seulement alors, l'étude rationnelle des propriétés mécaniques, magnétiques et chimiques de leurs variations

Ainsi que nous l'avons dit, ces variations dépendent à la fois des modifications de constitution et de structure. On saisit tout l'intérêt pratique de ces dernières sur lesquelles nous allons jeter un coup d'œil rapide.

Pour simplifier, nous nous limiterons presque toujours au cas le plus simple d'éléments de structure chimiquement identiques, c'est celui d'un métal pur ou d'une solution solide de concentration uniforme autrement dit d'une seule phase.

Facteurs et caractères des modifications structurales.

La structure prend naissance pendant l'acte de la solidification. Elle peut ensuite être modifiée par :

1° Les transformations à l'état solide ;

2° Les déformations mécaniques effectuées soit à chaud (forgeage, laminage à chaud, etc.), soit à froid (étirage, emboutissage, laminage à froid, etc.) ;

3° Les traitements thermiques.

Il convient à cette occasion de faire ressortir des différences essentielles entre les modifications de constitution et celle de la structure.

S'il n'y a pas effet de trempe, c'est-à-dire si les variations thermiques sont assez lentes pour que l'état d'équilibre chimique soit

constamment réalisé, la constitution d'un alliage n'*est fonction que de la température*, quels que soient les états antérieurs et elle n'est pas modifiée par les déformations mécaniques usuelles. Dans le cas d'équilibre chimique, les variations de la constitution sont donc *réversibles*.

Au contraire, même sous cette condition d'équilibre chimique, la structure dépend, non seulement de la température mais en principe, de tous les états structuraux antérieurs ; il y a *hérédité structurale*. En outre, la structure peut être considérablement modifiée par les déformations ou traitements mécaniques. Les modifications structurales sont toujours *irréversibles*.

Pour une constitution donnée d'un alliage, il y a une infinité d'états structuraux possibles.

Le problème des modifications de structure apparaît donc extrêmement plus complexe que celui des modifications de la constitution chimique d'autant plus qu'un état structural n'est pas susceptible de définition numérique précisé et est le plus souvent repéré par nne image micrographique ou macrographique, c'est-à-dire morphologiquemeut.

Nous ne pouvons donc ici que nous borner à présenter un aperçu d'ensemble simplifié de la structure, ce que nous ferons en examinant successivement d'une manière sommaire :

1° La genèse de la structure ou structure de solidification qui exerce héréditairement son influence sur tous les états ultérieurs ;

2° L'effet des déformations mécaniques à froid ;

3° L'effet du réchauffage ou recuit après déformation ;

4° L'effet des transformations polymorphiques en prenant pour exemple le fer et les aciers doux.

I. — Structure de solidification.

Genèse (naissance et développement) de la solidification primaire.

Considérons le liquide en cours de solidification ou de cristallisation ; il naît dans le liquide de très petits cristaux que nous appellerons centres, amorces ou germes de cristallisation qui se développent en même temps qu'en naissent de nouveaux dans le liquide.

Trois caractères sont à envisager : 1° forme des cristaux (facies) pendant leur croissance ; 2° nombre par unité de volume et par suite grosseur moyenne de ces cristaux ; 3° orientation mutuelle et dimensions relatives des cristaux.

Forme générale (facies) des cristaux en cours de développement dans le liquide.

Dans les métaux et alliages, on n'observe que deux facies généraux :

1° *Cristaux arborescents ou dendrites* lorsque la phase solide est un métal pur ou une solution solide voisine des métaux purs.

Les rameaux des édifices cristallins arborescents sont disposés parallèlement aux axes de l'octaèdre dans le cas général du sys-

tème cubique (fig. schématiques, 3 et 4 ; exemples : fig. 5 à 7, Pl. II et VII) ; leurs extrémités sont parfois arrondies sous l'action de la

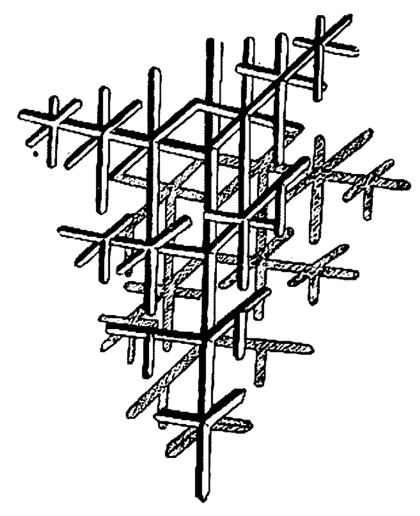


Fig. 3. — Schéma de dendrite (d'après Tschernoff).

tension superficielle : exemple de la figure 6 (Pl. II) (cet effet dépend de la nature du cristal et de la température).

Chaque édifice dendritique est un cristal qui se développe par

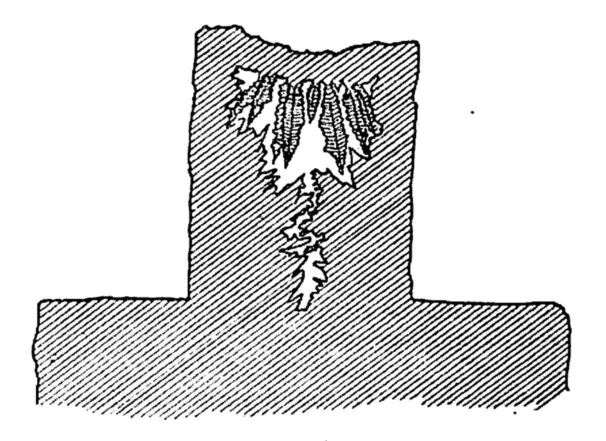


Fig. 4. — Dendrites dans la cavité de retassure d'un gros lingot d'acier (d'après Tschernoff).

accroissement d'épaisseur et de longueur des rameaux et par multiplication de ces derniers.

2° *Cristaux convexes* à faces planes ou *polyèdres* lorsque la phase solide qui cristallise est une combinaison ou composé défini (ou

une solution solide voisine d'une combinaison); exemple des figures 9 et 10 (Pl. III) et de la micrographie de la figure 11 (Pl. I).

La croissance se fait parallèlement aux faces en tendant à combler les cavités accidentelles (réparation des cristaux).

Il est à noter que les combinaisons intermétalliques sont toujours fragiles.

Cette distinction de facies entre les composés définis d'une part et les métaux et solutions solides d'autre part, est une constatation expérimentale mais ne constitue pas une distinction absolue et spécifique ; on peut obtenir des dendrites de composés définis.

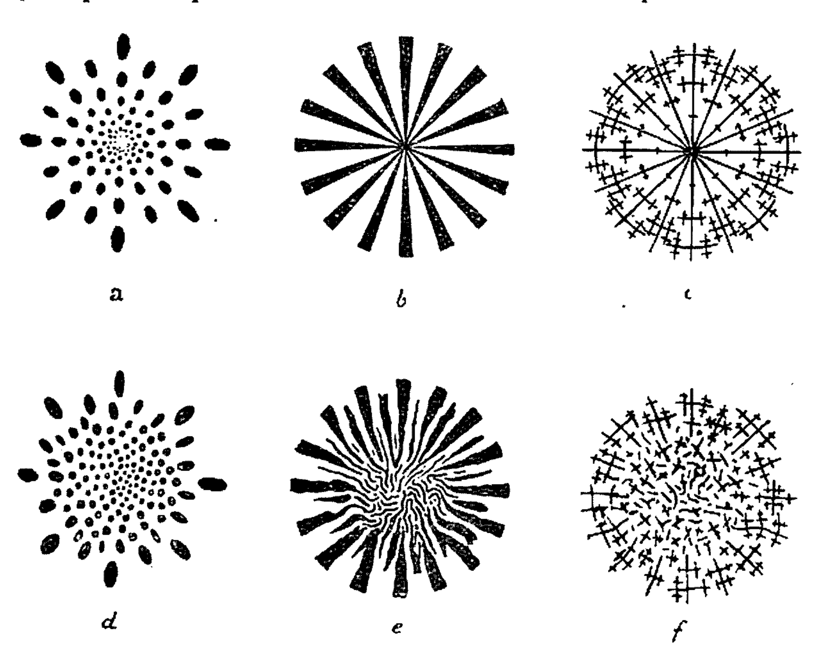


Fig. 16. — Schémas de structure de colonies eutectiques (structures madréporiques) *a*, *b*, *c* : aspect idéal d'une coupe transversale de colonies eutectiques; *d*, *e*, *f* : aspect réel correspondant.

C'est ainsi que, dans la cristallisation de l'alun, on peut passer des cristaux octaédriques réguliers aux formes arborescentes dendritiques en modifiant la viscosité de la solution par addition de gomme (voir *fig.* 12, Pl. IV).

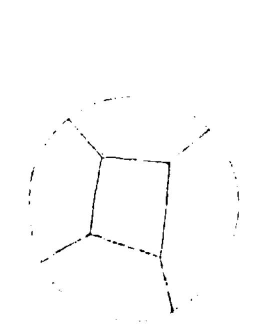
Dans les métaux et alliages, on n'a pas observé les formes sphérolitiques, ou sphéro-cristaux, fréquentes au contraire dans les solutions surfondues de silicates, ou verres, en cours de cristallisation ou de dévitrification.

Dans les métaux et alliages industriels résistants, la solidification donne toujours naissance aux dendrites.

Ces formes ne sont observables à froid sur une coupe polie et attaquée que dans les cas suivants (voir fig. schématique 13) :

1° La solidification primaire est interrompue par la solidification

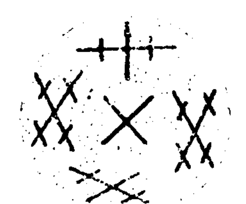
Schéma des structures de solidification les plus fréquentes dans les alliages industriels



1 Métal pur ou Solution solide homogène



2. Solution solide à concentration non uniforme



3 Eutectique + Métal ou Solution solide homogène



4 Eutectique + Solution solide à concentration non uniforme

PLANCHE I.



Fig. 1. — Métal pur (fer électrolytique) = agrégat de grains chimiquement identiques.

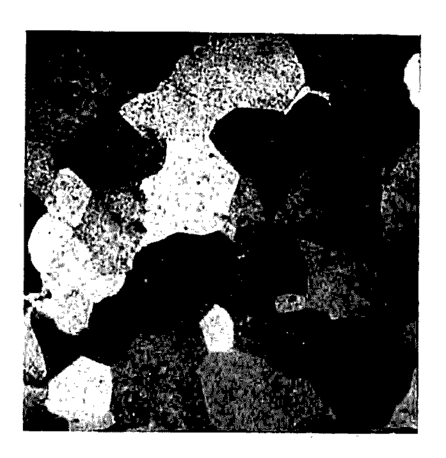


Fig. 2. — Solution solide (alliage Cu-Zn à plus de 64 0/0 Cu) = agrégat de grains chimiquement identiques.

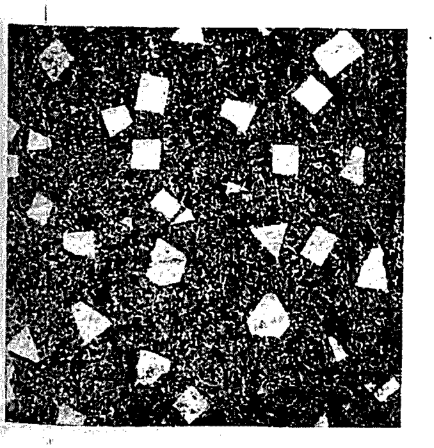


Fig. 11. — Cristaux cubiques du composé défini SnSb dans un alliage antifriction (attaque au perchlorure de fer) (× 60).

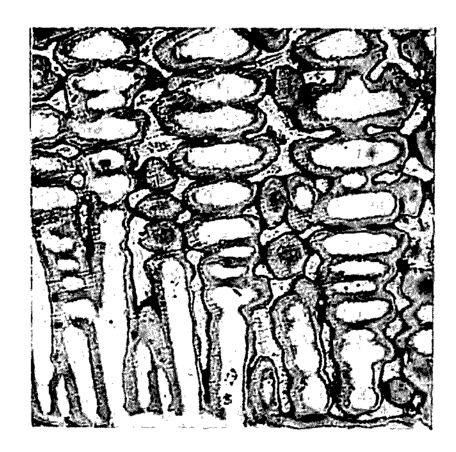


Fig. 14. — Solution solide de concentration non uniformisée dans un alliage cuivre-nickel-aluminium.

Fig. 5. — Coupe polie et attaquée (au perchlorure de fer acide) de la partie supérieure d'un petit lingot d'alliage cuivre antimoine (90 0/0 Cu) montrant : 1° Les dendrites en saillie dans la cavité de retassure; 2° Les dendrites enchevêtrées formant la masse de l'alliage et apparaissant sous l'action du réactif d'attaque sur la surface polie.



Fig. 9. — Cristaux de composé défini : SiMn ($\times$ 4).

Fig. 10. — Cristaux de composé défini : Fe^3C ($\times$4).

PLANCHE IV.

Fig. 8. — Dendrites en relief sur la surface supérieure d'un petit lingot de bronze lentement refroidi.

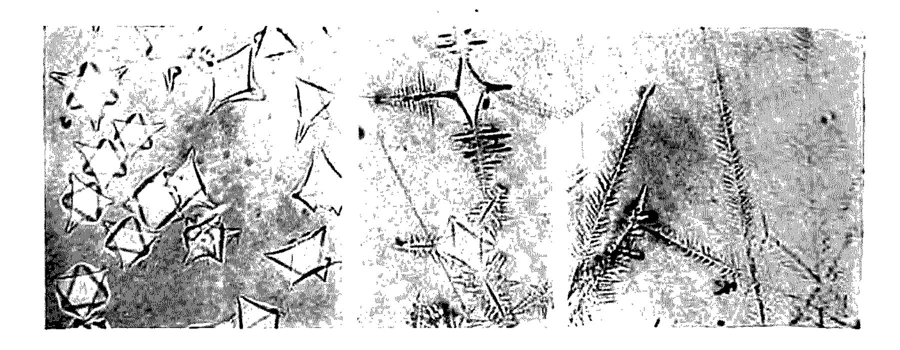


Fig. 12. — Passage des octaèdres aux dendrites dans la cristallisation d'une solution d'alun de chrome (Osmond et Cartaud).

PLANCHE V.

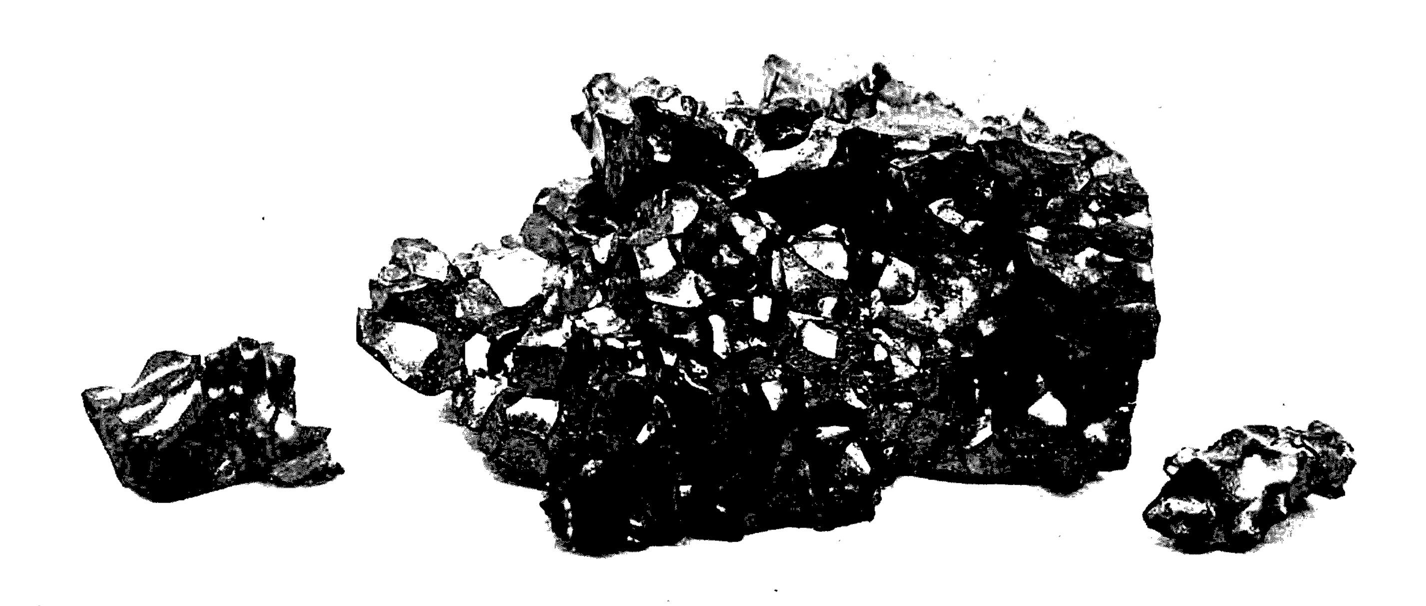


Fig. 15. — Montrant l'incurvation des facettes des grains dans un alliage dont les grains ont été disjoints les uns des autres par choc à chaud.

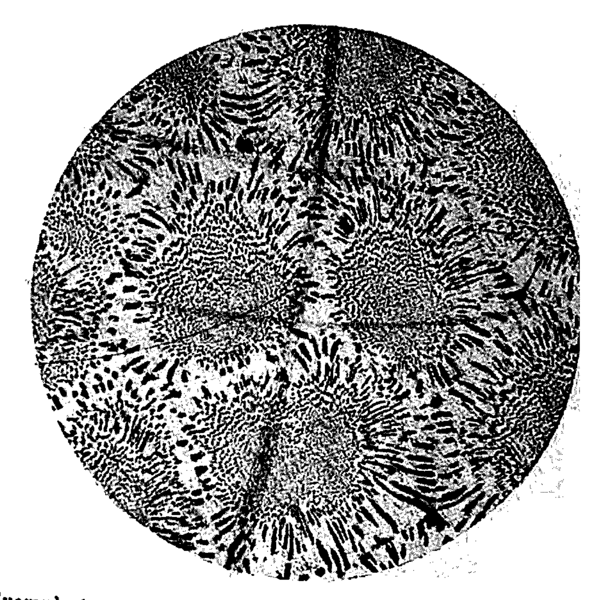


Fig. 17. — Exemple de structure eutectique (type *d* de la fig. 16) : eutectique Cd-Zn (solidifié lentement, attaqué au perchlorure de fer acide) (× 75).

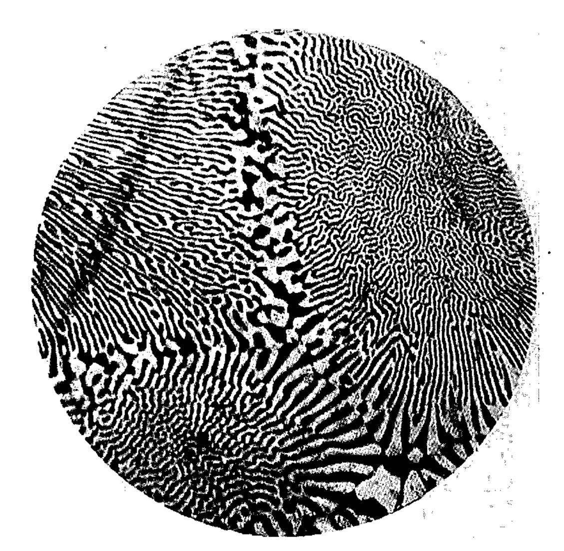
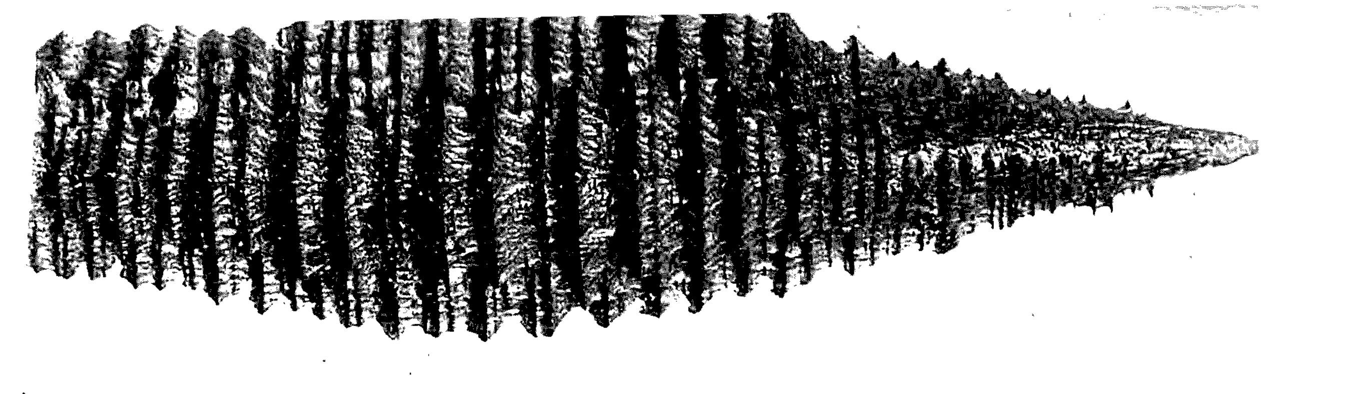
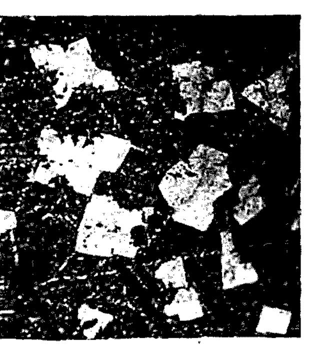


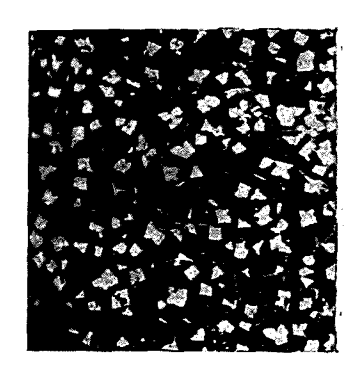
Fig. 18. — Exemple de structure eutectique (type *e* de la fig. 16) : eutectique Cu-Cu^3P (attaque au perchlorure de fer acide) (× 200).



— Edifice dendritique trouvé dans
vité de retassure d'un gros lingot







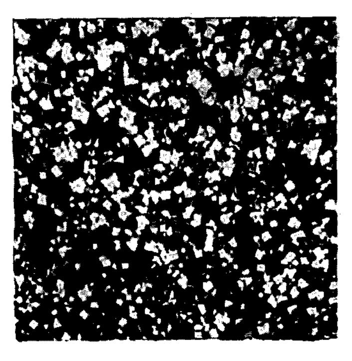
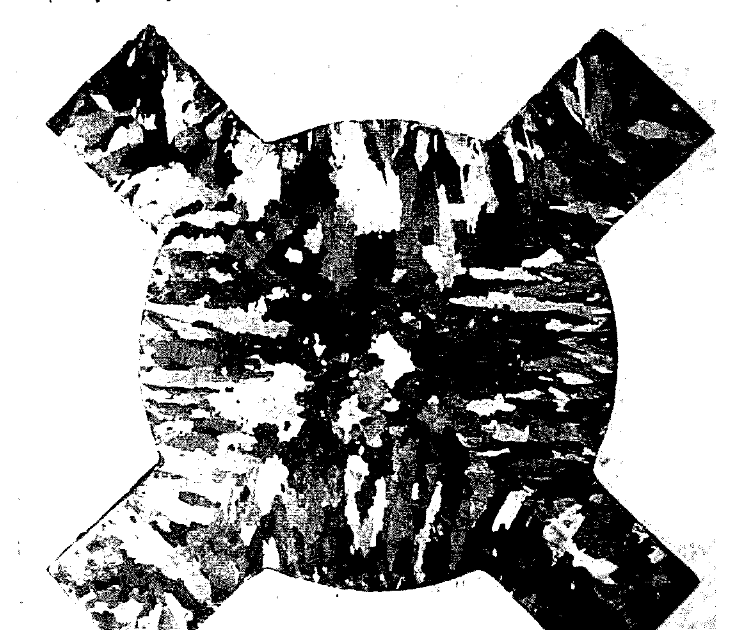


Fig. 20. — Influence de la vitesse de refroidissement sur la finesse de structure d'un alliage Sb-Sn-Cu (alliage antifriction).

La vitesse de refroidissement va en croissant de gauche à droite.

Fig. 21. — Coupe transversale d'un lingot cylindrique de bronze d'aluminium coul
sable (attaque au perchlorure de fer) (× 1) : grains équiaxes et désorientés.



eutectique qui arrête la croissance et fixe en place les cristaux primaires en les cimentant ; on observe alors les dendrites ou cristaux sur un fond eutectique (3 et 4 de la figure schématique 13);

2° La solidification d'une solution solide n'est pas assez lente pour être accompagnée de l'uniformisation de concentration de la solution solide; c'est le cas le plus fréquent; les édifices dendritiques ont alors une concentration variable depuis l'axe ou moelle des rameaux jusqu'à leur périphérie ou écorce des rameaux. L'attaque fait alors apparaître l'image des deudrites grâce à cette inégalité de concentration (2 et 4 de la figure schématique 13 et exemple de la figure 14, Pl. II).

Par contre s'il s'agit d'un métal pur ou d'une solution solide de concentration s'uniformisant pendant la solidification, il ne reste plns trace de l'image dendritique transitoire (1 de la figure schématique 13) et on ne voit, par attaque, que les joints des grains ou individus cristallins, lesquels se limitent mutuellement lorsqu'ils viennent en contact par suite de leur croissance.

C'est la structure *granulaire* improprement appelée polyédrique (exemple des figures 1 et 2, Pl. I), chaque grain, ou cristal allotriomorphique, étant à facettes incurvées sans rapport avec son réseau cristallin (exemple de la figure 15, Pl. IV).

Ces formes se rattachent au dodécaèdre pentagonal, forme banale que l'on obtient plus ou moins déformée par la compression en moule clos de sphéroïdes plastiques empilés au hasard.

Mais dans tous les cas on peut observer le facies cristallin en faisant écouler le liquide en cours de solidification; ceci se produit d'une manière naturelle dans les cavités de retassures résultant du retrait du liquide pendant la solidification (figure schématique 4 ; exemple des figures 5, Pl. II et 7, Pl. VII); pour la même raison elles apparaissent parfois en relief à la surface des lingots (exemple de la figure 8, Pl. IV).

Quant aux eutectiques des alliages, nous avons classé les structures en 4 types :

1° à cristaux réguliers;

2° à dendrites ou squelettes de cristaux ;

3° à « colonies eutectiques » ou « type madréporique » (figure schématique 16 et exemple des figures 17 et 18, Pl. VI) ;

4° granulaire (non observé dans les alliages).

Pour leur description, nous renvoyons au mémoire original (1). Nous nous contenterons ici de faire remarquer, que, contrairement à ce que l'on entend dire fréquemment, les structures eutectiques ne sont presque jamais lamellaires, et que les plus fréquentes sont du type « madréporique » ou « à colonies eutectiques » (voir *fig.* schématique 16, et fig. 17 et 18, Pl. VI).

La structure lamellaire s'observe par contre dans les eutectoïdes, agrégats fins prenant naissance par transformation à l'état solide dont l'exemple classique est la perlite des aciers.

(1) A. PORTEVIN, The Structure of Eutectics, *Journ. Inst. of Metals*, mars 1923, t. **29**, p. 239.

Nombre et grosseur moyenne des cristaux.

Prenons pour simplifier un métal pur ou un composé défini pur fondant sans se décomposer (fusion congruente).

Il existe une température d'équilibre θ_e, limite mutuelle des températures de fusion et de solidification lorsque les vitesses d'échauffement et de refroidissement tendent vers zéro.

A cette température θ_e, liquide et cristaux sont en équilibre et demeurent ainsi indéfiniment en un milieu athermane, la vitesse de cristallisation est nulle.

Au-dessous de cette température, le liquide peut demeurer en surfusion ou cristalliser.

Dans cette cristallisation, il y a 2 phénomènes simultanés à caractériser (Tammann) :

1° La naissance spontanée de centres de cristallisation que l'on définit à une température donnée θ (inférieure à θ_e) par le *pouvoir de cristallisation spontanée* N_c ou nombre de centres de cristallisation formés pendant l'unité de temps et dans l'unité de volume du liquide ;

2° La croissance des cristaux existants que l'on définit par *la vitesse linéaire de cristallisation* V_c ou accroissement de dimensions par unité de temps.

Ces deux grandeurs N_c et V_c dépendent de la température θ : on a pu déterminer expérimentalement leur variation en fonction de θ pour des substances transparentes, permettant l'observation dans la masse, et pouvant facilement rester en surfusion de manière à être amenées à θ sans cristallisation.

On a trouvé alors des formes de courbes analogues à celles données figure 19 : N_c et V_c, nuls à la température d'équilibre θ_e, vont en croissant lorsque θ s'abaisse pour décroître ensuite (1).

Les métaux et alliages sont opaques et ne peuvent présenter que des surfusions de quelques degrés (2).

On ne peut donc pas déterminer directement N_c car on ne peut voir les centres de cristallisation.

Quant à V_c, Czochralki a déterminé le commencement de la courbe $V_c = f(\theta)$ pour l'étain, le zinc et le plomb, de la manière suivante :

Dans le métal fondu on détermine une amorce de cristallisation en y plongeant légèrement un tube capillaire ou un petit crochet en verre suspendu à un fil vertical tiré par un mouvement d'horlogerie ; on soulève ainsi par capillarité du métal liquide dans lequel se propage la cristallisation, ce qui permet de continuer à entrainer

(1) Pour plus de détails, voir A. PORTEVIN, Principes et phénomènes relatifs à la cristallisation, à la solidification et à la dévitrification. *Revue de l'Ingénieur*, avril 1921.

(2) Nous avons par contre, lors de la trempe à l'eau d'alliages légers d'aluminium chauffés à la fusion commençante, observé avec M. GARVIN des surfusions du liquide résiduel atteignant une amplitude de l'ordre de 300° mais avec des vitesses de refroidissement de 300 à 400° par seconde.

le métal liquide si la vitesse est convenablement réglée, de manière à être égale à V_c.

Pour l'étain, la variation de V_c a été déterminée sur un intervalle

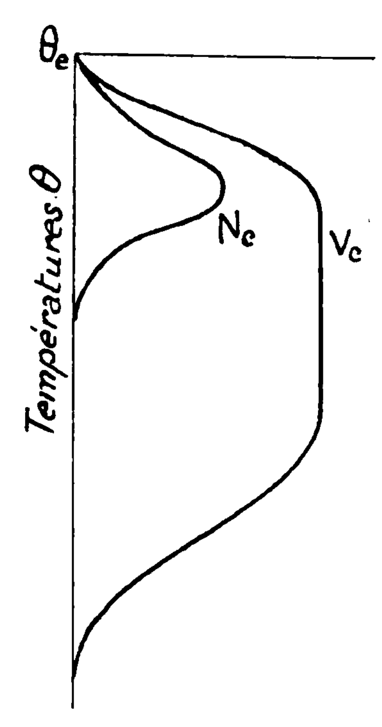


Fig. 19. — Variations de N_c et V_c en fonction de la température θ.

de 2° au-dessous de la température de solidification ; V_c atteint une valeur de l'ordre de 10 mm./min.; pour certaines substances organiques, telles que le phénol butylique, Tammann a observé des vitesses de cristallisation de 1 mètre-minute.

Finalement, le nombre de grains n par unité de volume après solidification complète (et son inverse : la grosseur moyenne des grains $1/n$) dépend de N_c mais aussi de V_c.

n croît évidemment avec N_c puisque chaque centre de cristallisation donne un grain; mais, pour une même valeur de N_c, plus la vitesse de cristallisation V_c sera grande, plus le liquide disparaîtra rapidement et moins il pourra par suite se former de nouveaux centres de cristallisation, n varie donc en sens inverse de V_c et on peut dire que le nombre de grains n_θ formés a une même température θ :

$$n_\theta = K \frac{N_c}{V_c}$$

Suivant les valeurs respectives de N_c et V_c et leurs variations en

fonction de la température, un accroissement de vitesse de refroidissement conduira à une augmentation ou une diminution de *n*.

En fait, pour les métaux et alliages, le nombre de grains n, *et par suite la finesse de structure, croît avec la vitesse de refroidissement.*

Mais ceci n'est pas nécessairement une règle générale, Békier aurait trouvé que, pour l'antimoine, *n* diminuait quand la vitesse de refroidissement croissait.

La figure 20 (Pl. VII) donne un exemple dans un alliage antifriction à plusieurs constituants : les cristaux réguliers cubiques du composé défini SnSb vont en diminuant en grosseur et augmentent en nombre quand la vitesse de refroidissement croît.

D'autres facteurs agissent sur la grosseur des grains, ce sont :

1° La température atteinte et la durée de chauffage à l'état liquide, qui tendent à diminuer le nombre de centres de cristallisation N_c prenant naissance dans l'unité de temps. C'est ainsi que l'élévation de température de coulée d'un alliage tend en général à donner de gros grains ;

2° La répétition des fusions qui agit dans le même sens (exemple des expériences de Carpenter et Edwards sur le bronze d'aluminium) ;

3° Les impuretés qui modifient N_c et V_c et peuvent influer par suite pour accroître ou diminuer le nombre de grains. C'est ainsi que dans les alliages fer-carbone (aciers et fontes), la présence de nickel affine la structure alors que le silicium tend à donner une structure plus grossière ;

4° L'agitation du liquide en cours de cristallisation : agitation mécanique, courants thermiques de convectiou, dégagement de gaz brassant le liquide, etc.

L'aptitude à la surfusion dépend de la position thermique relative des maximums de N_c et de V_c ainsi que de la valeur de ces maximums :

Si le maximum de N_c tombe dans la région thermique où V_c a une valeur constante et maximum, et si ces valeurs sont élevées, il est impossible d'éviter la cristallisation aux températures correspondantes. C'est le cas des métaux et alliages qui, par suite, sont toujours cristallisés à l'état solide.

Si le maximum de N_c tombe en dehors du champ de vitesse de cristallisation maximum, il est beaucoup plus facile par surfusion de réaliser la conservation, au moins partielle, de l'état amorphe, c'est-à-dire d'obtenir un verre.

Cette aptitude à la surfusion dépend également des autres facteurs agissant sur la cristallisation et notamment de l'agitation et de l'introduction ou de la présence de germes cristallins.

Dans le voisinage immédiat de θ_c, la valeur de N_c (par unité de temps et de volume) est petite; de sorte que, si la durée de séjour n'est pas prolongée ou si le volume considéré est relativement petit, le nombre des centres de cristallisation est < 1 c'est à dire nul (puisque ce nombre est entier) : le liquide demeure en suspension si l'on introduit pas de germes cristallins. Lorsque θ s'abaisse, N croît et la cristallisation s'amorce spontanément sans la moindre agitation du liquide. D'où la constatation d'une température θ_s

limite *apparente* de surfusion (température de supersolubilité ou de sursaturation d'Ostwald, Miers et Isaac), qui, dans le cas des métaux et alliages, ne doit être inférieure à θ_e que d'un petit nombre de degrés.

Orientation et dimensions des cristaux.

Deux circonstances typiques sont à considérer (1) :

1° Si la température est approximativement uniforme dans toute la masse (refroidissement isotherme, gradient de température nul ou très faible), les cristaux prennent naissance simultanément dans toute l'étendue du liquide sans orientation privilégiée et croissent uniformément dans toutes les directions.

On obtient une structure à grains de grosseur sensiblement uniforme, désorientés et à peu près également développés en tous sens (cristaux ou grains équiaxes).

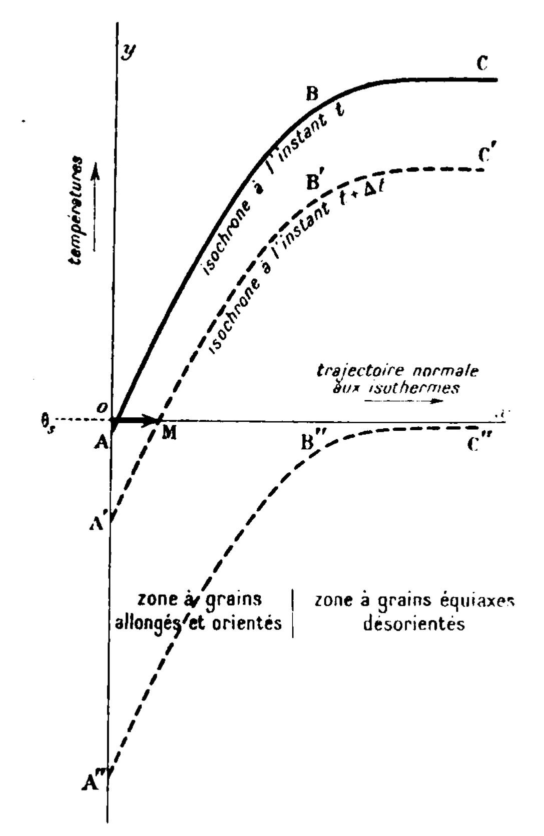


Fig. 22. — Influence du gradient de température sur la cristallisation.

(1) Nous supposons le cas d'une solidification tranquille sans agitation du liquide.

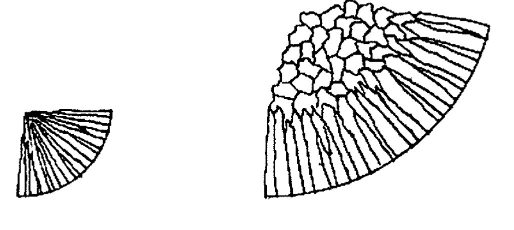
C'est approximativement le cas de lingots coulés en sable sec ou en moules chauds. Exemple donné figure 21 (Pl. VIII).

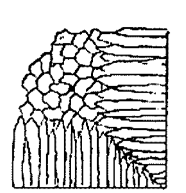
2° S'il existe à un instant donné des écarts importants de température dans la masse (refroidissement nettement anisotherme, gradient de température important), les centres de cristallisation prennent naissance d'abord dans les régions les plus froides et partant de là les cristaux se propagent dans la direction des régions plus chaudes au fur et à mesure du refroidissement; les cristaux s'allongent normalement aux surfaces isothermes.

Par exemple, dans les zones extérieures des lingots coulés en lingotières métalliques, la température décroît rapidement vers l'extérieur au contact avec les parois de la lingotière, il y a un gradient notable de température (*fig.* 22) et, à un instant donné t, la courbe des températures normalement aux surfaces isothermes et par suite à la surface extérieure du lingot (courbe isochrone à l'instant t) affecte une allure telle que ABC avec pente AB (gradient de température) très marqué.

Lorsque la température du point A tombe au-dessous de θ_S il naît spontanément, au contact des parois, des centres nombreux de cristallisation à partir desquels il y a croissance au fur et à mesure que la courbe ABC s'abaisse en cours de refroidissement.

A l'instant $t + \Delta t$ la courbe est venue en A'B'C', $\frac{OM}{\Delta t}$ mesure la vitesse de déplacement normale de l'isotherme θ_S; si elle est inférieure à la valeur de V_c à cette température, la croissance des cris-





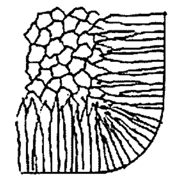


Fig. 23. — Schéma de la structure de lingots (coupes transversales).

taux suit le déplacement du point M et les cristaux s'allongent normalement aux ligues isothermes. C'est ce qui arrive en général lorsque la pente AB ou gradient de température est important.

SI $V_c < \frac{OM}{\Delta t}$ l'allongement des cristaux ne peut suivre le déplacement du point M et, dans la zone liquide au-dessous de θ_s, naissent de nouveaux centres cristallins ; on retombe pour cette zone dans le cas précédent. Cela peut arriver dans la région BC à pente ou gradient de température faible.

D'où l'explication de la structure classique des lingots (1) avec zone extérieure à *structure parallèle, radiale ou basaltique* (figures chématiques 23 ; exemples des figures 24, 25, Pl. IX, 26, Pl. VIII et 27, Pl. X) zone plus ou moins étendue et suivant la nature de l'alliage (valeurs de V_c, de l'intervalle de solidification, des propriétés thermiques) et les conditions de refroidissement (nature,

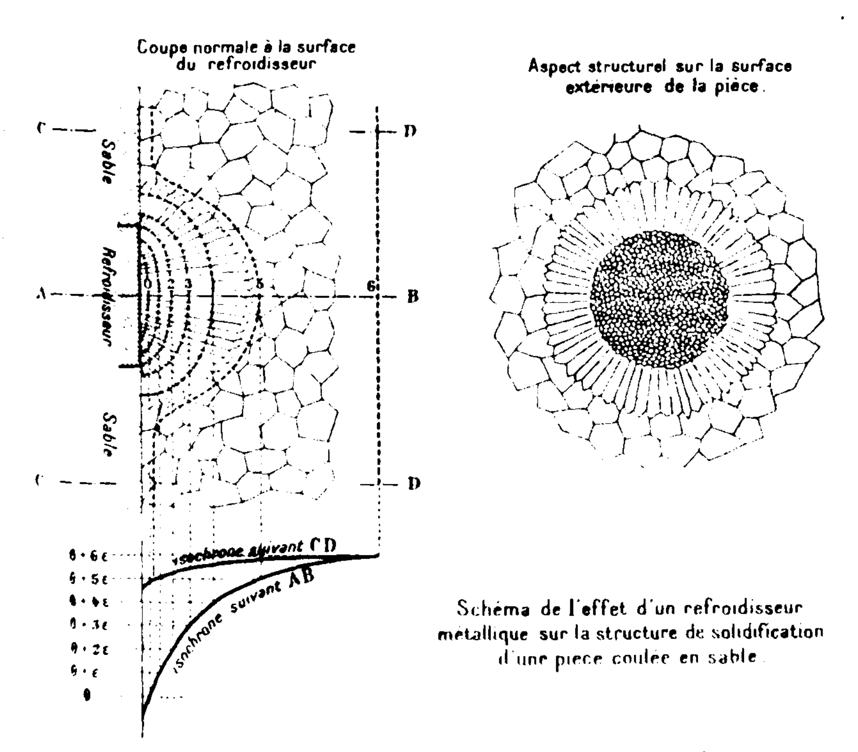


Fig. 28. — Schéma de l'effet d'un refroidisseur métallique sur la structure de solidification d'une pièce coulée en sable.

(1) Les facteurs secondaires précédemment indiqués et notamment l'agitation artificielle ou naturelle (brassage du liquide pendant la coulée, courants de convection, dégagements gazeux) du liquide peuvent modifier cet aspect et même dans certains cas l'inverser (cristaux équiaxes à la périphérie).

épaisseur et température de la lingotière, rayon de courbure extérieure et masse du lingot) :comparer A et B figures 24 et 25, Pl. IX (1).

Tout ceci peut être illustré par l'exemple de l'effet d'un refroidisseur métallique placé localement sur la paroi d'un moule en sable (figure schématique 28; exemples donnés figures 29, 30, Pl. XI et 31. Pl. XII). Au contact du refroidisseur les centres de cristallisation sont nombreux (grande vitesse de refroidissement) et par suite les grains petits, mais ils s'allongent normalement aux isothermes (gradient de température notable) alors que, dans le reste de la masse, les grains sont plus gros (vitesse de refroidissement faible) et sensiblement équiaxes (gradient de température faible).

En résumé, *le nombre de grains dépend de la vitesse de refroidissement; l'orientation et la forme des grains (équiaxes désorientés ou allongés parallèlement) dépendent du gradient de température.*

Obtention d'échantillons unicristallins ou unigranes par solidification.

Il est évident que toute étude rationnelle des propriétés des métaux, lesquels sont des agrégats de cristaux, devrait commencer par celle de l'individu cristallin, élément de l'édifice; les expériences devraient tout d'abord porter sur des échantillons ou éprouvettes formés d'un seul cristal ou grain, alors que les métaux industriels usuels à l'état d'utilisation ont, le plus souvent, des grains de l'ordre de 1/10 mm. ou moins.

Ce que nous venons de dire montre comment on peut essayer de préparer de tels échantillons.

a) Par refroidissement exceptionnellement lent on peut accroître notablement les dimensions des grains de solidification : exemple des échantillons dont nous nous sommes servi pour mettre en évidence l'anisotropie mécanique des grains (2).

b) En créant un gradient de température convenable avec centre unique de cristallisation.

Bridgmann, Obrcimow et Schubnikow procèdent de la manière suivante pour les métaux à point de fusion pas trop élevé : le métal est fondu dans le vide en un tube terminé par une pointe étirée en canal capillaire et on le place, verticalement, dans un four à température réglée; un courant d'air arrivant sur la partie capillaire détermine, si elle est assez fine, d'abord la naissance d'un seul centre de cristallisation qui se propage dans le tube en formant cristal unique.

c) Gompertz a employé, en le modifiant et l'adaptant, le dispositif utilisé par Czochralski pour déterminer V_c et dont nous avons parlé précédemment.

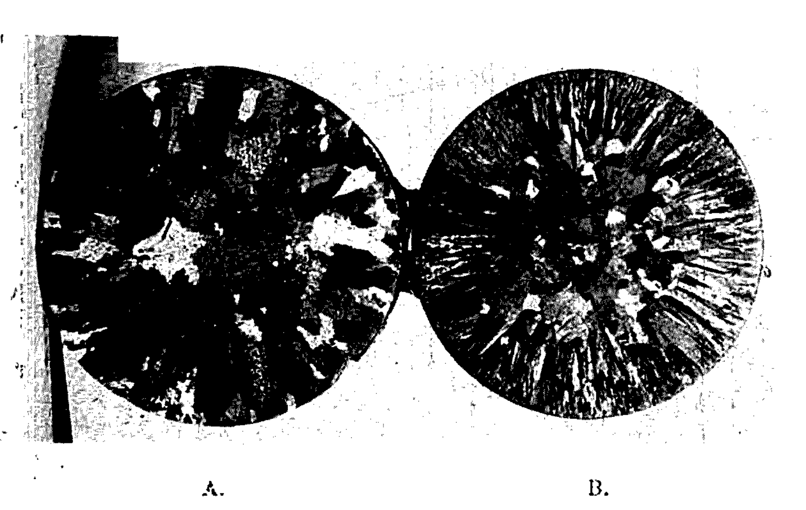
Nous verrons plus loin d'autres procédés.

(1) La comparaison des figures 24 et 25 (Pl. IX) pour la coulée en moules métalliques (images marquées B) montre l'influence de la grandeur de l'intervalle de solidification : les grains rayonnent jusqu'au centre pour le laiton à 57,5 0/0 Cu (fig. 25) qui a le plus faible intervalle de solidification.

(2) A. PORTEVIN, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1237 et 1915, t. **160**, p. 344.

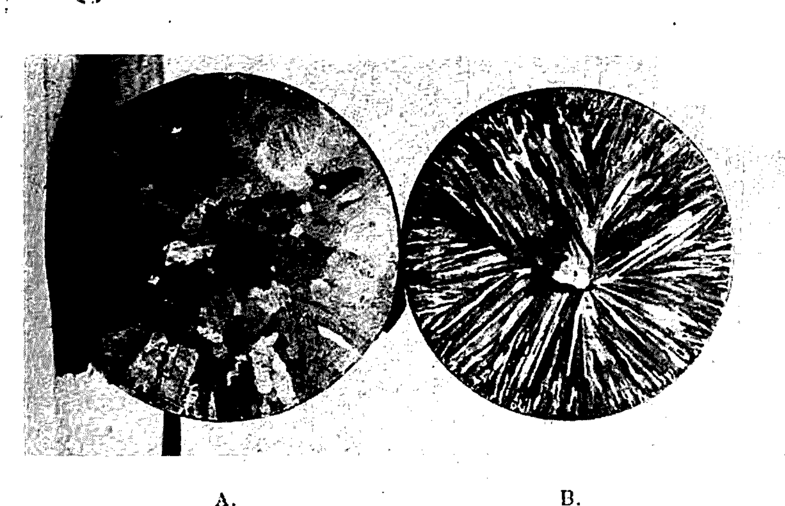
PLANCHE IX.

A. Coulé en sable. | B. Coulé en moule métallique.



A. B.

Fig. 24. — Coupes transversales de lingots cylindriques de même diamètre et de même alliage (laiton à 68,5 0/0 Cu) coulés en sable et en moule métallique (attaque de 4 heures à acide azotique à 40 0/0 dans l'eau;) (× 1).



A. B.

Fig. 25. — Coupes transversales des lingots cylindriques de même diamètre et de même alliage (laiton à 57,5 0/0 Cu) coulés en sable et en moule métallique (attaque au perchlorure de fer acide;) (× 1).

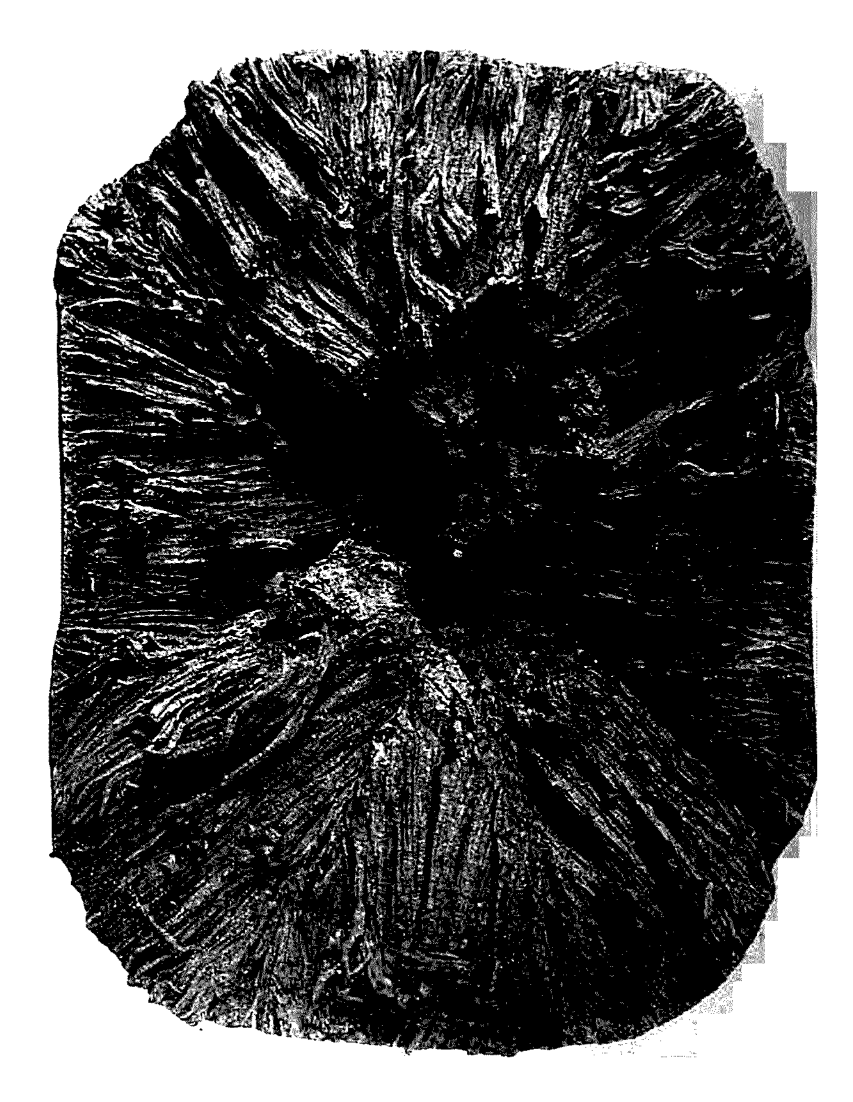


Fig. 27. — Aspect de la cassure à chaud d'un ferro-nickel en montrant les grains allongés et rayonnant jusqu'au centre décollés par rupture à température élevée.

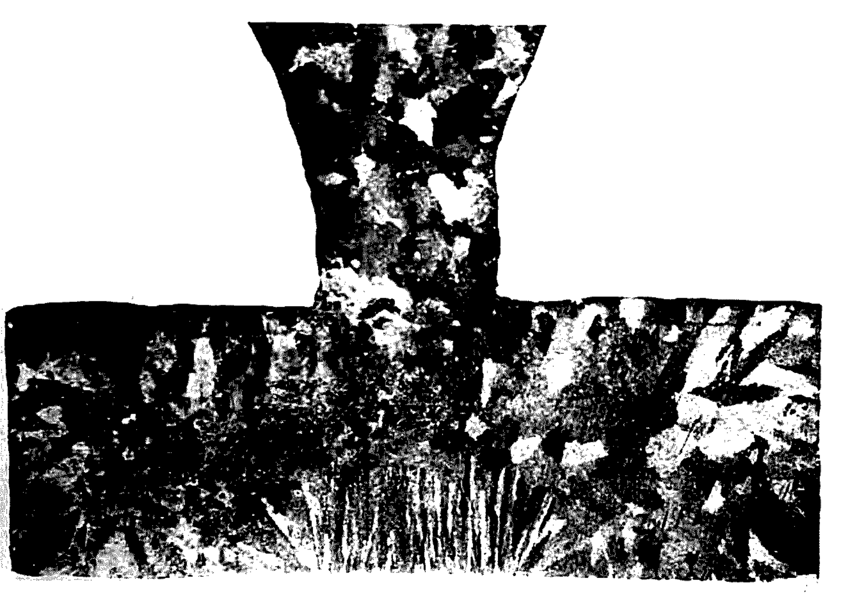


Fig. 29. — Coupe d'un disque en laiton coulé en sable avec refroidisseur local au milieu de la base inférieure (attaque au chlorure de cuivre ammoniacal) (× 1).

Fig. 31. — Aspect structural de la base inférieure d'un disque en laiton coulé contre un retroidisseur circulaire de plus grand diamètre que celui auquel se rapporte la figure précédente.

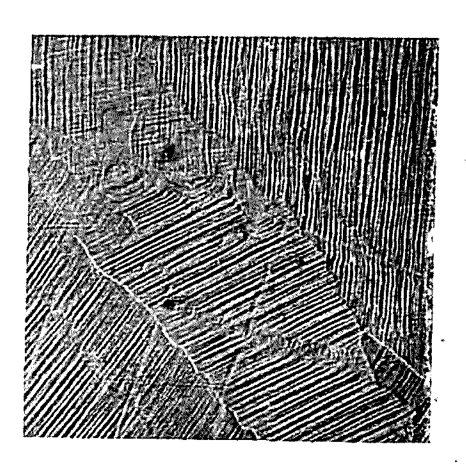


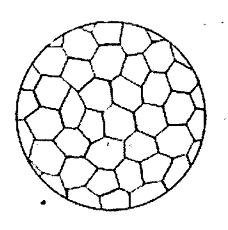
Fig. 33. — Lignes de glissement (slip-bands) dans une solution solide cuivre-zinc (Laiton à 68 0/0 Cu) (× 200.

II. — Effet des déformations a froid (écrouissage).

a) *Sur la structure d'ensemble* (aspect micrographique). — **Une déformation mécanique par traction, étirage à la filière ou laminage, modifie l'aspect micrographique comme l'indique schématiquement la figure 32.**

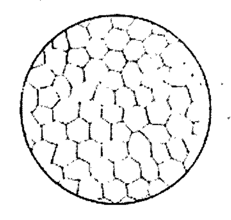
INFLUENCE DE L'ÉCROUISSAGE SUR L'ASPECT MICROGRAPHIQUE

État initial recuit

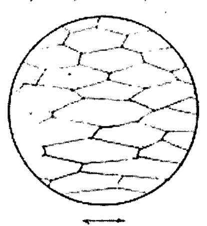


1° Allongement par traction ou étirage à la filière

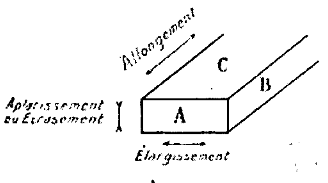
Coupe transversale



Coupe longitudinale



2° Allongement par laminage ou étirage au marteau

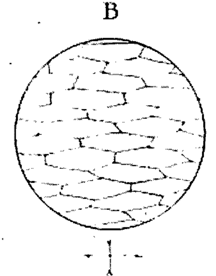


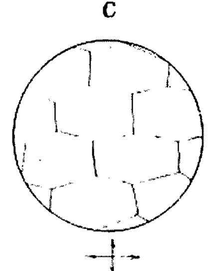
A Section normale à l'allongement
Coupe transversale (Querschnitt. End section)

B Section normale à l'élargissement
Coupe longitudinale latérale (Längsschnitt. Side section)

C Section normale à l'aplatissement
Coupe longitudinale de face (Flachschnitt. Top section)

A B C





ig. 32. — Inf ue e d l' crouiss ge su ' sp ic og p i .

Par traction et étirage il y a allongement du grain et réduction de la section transversale; par laminage il y a allongement et aplatissement du grain. En même temps, les propriétés sont modifiées, on dit qu'il y a *écrouissage.*

De sorte que sur une section parallèle à l'allongement on peut apprécier le degré de déformation subi ou degré d'écrouissage pour un mode de déformation donné.

Dans les pièces ayant subi un travail complexe à froid, on peut ainsi apprécier en chaque région de la pièce le degré d'écrouissage et définir par des essais d'emploi le plus favorable à l'usage en le caractérisant par l'aspect micrographique.

b) *Sur la structure cristalline des grains* (réseau cristallin). — Si on observe au microscope la surface d'un échantillon soumis *après polissage* à une déformation permaneute, on voit apparaître (*fig.* 33, Pl. XII) des lignes parallèles entre elles dans chaque grain mais différentes d'orientation d'un grain à l'autre que l'on appelle *lignes de glissement* ou slip-bands. Ce sont les traces, apparaissant sous forme de gradins en relief sur le plan de polissage, des glissements qui se produisent dans chaque grain suivant des plans cristallographiquement orientés et appelés *plans de glissement.*

Ainsi chaque cristal possède un certain nombre de directions ou familles de plans de glissement; ce sont les orientations pour lesquelles la distance entre deux plans réticulaires consécutifs est la plus grande :

1° Plans (111) dans les métaux cubiques à faces centrées qui sont les métaux très ductiles (Ag, Au, Al, Cu);

2° Plans (110) dans les métaux cubiques centrés qui comprennent les métaux tenaces (Fe, Mo, W);

3° Plans (001) dans les métaux hexagonaux (exemple Zn, Mg).

Dans chaque famille de plans, le glissement ne s'effectue que suivant des directions de droites ou rangées déterminées de ce plan : [101] dans les cubes à faces centrées, [111] dans les cubes centrés.

Lorsqu'on étire ou que l'on comprime une éprouvette de matière amorphe et isotrope, dénuée par suite de directions exclusives ou privilégiées de glissement, il se produit finalement des glissements suivant des directions inclinées à 45° sur l'effort; phénomène banal indépendant de la structure.

Si on effectue la même opération sur un échantillon métallique unicristallin, le glissement se fera par suite suivant la direction cristalline de glissement qui fait avec l'effort l'angle le plus voisin de 45°, de manière à avoir la meilleure concordance entre la direction banale de glissement et les plans cristallins suivant lesquels le glissement est possible.

Ce glissement a pour conséquence une rotation des plans et directions suivant lesquels s'effectue le glissement (*fig.* 34), rotation qui les rapproche de l'axe d'allongement (au voisinage de la position à 45°, l'amplitude de cette rotation est d'environ 0°,5 pour chaque 1 0/0 d'allongement) mais l'éloigne de la position favorable à 45°; le phénomène se poursuit jusqu'à ce qu'une autre direction

soit amenée dans la position plus favorable voisine de 45° et entre alors en jeu.

Lorsque deux directions de glissement l'ont des angles égaux avec celle de l'effort, la rotation cesse car il y a équilibre mécanique.

Sans entrer dans la description complète de ces phénomènes, des nombreuses expériences faites (1), et des résultats obtenus actuel-

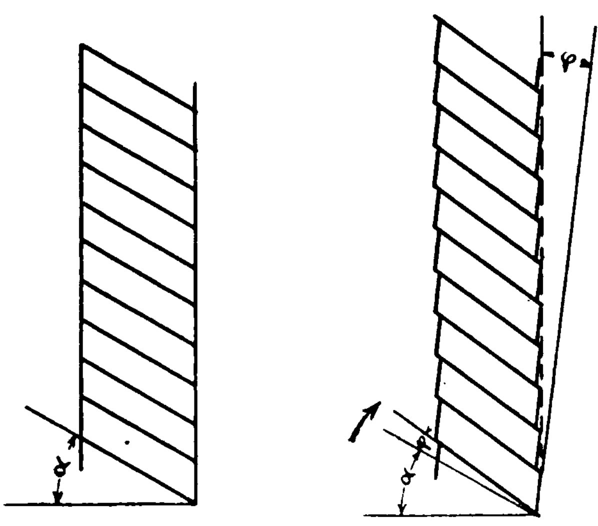


Fig. 34. — Montrant la rotation des plans de glissement résultant du glissement.

lement, on conçoit que l'allongement à froid des cristaux métalliques tend à orienter une direction cristallographique parallèlement à la direction d'allongement. Ceci a été constaté en partant, soit d'échantillons unicristallins, soit d'échantillons industriels formés d'agrégats de grains.

Dans un agrégat de petits grains, il y a donc tendance vers une orientation préférée de l'ensemble qui commence à être décelable aux rayons X, après un allongement de 8 0/0 et qui prédomine après un allongement de 50 0/0. Elle est réalisée à 5-6 0/0 près, après un allongement d'environ 70 0/0 dans les métaux cubiques à faces centrées.

Comme cette orientation préférée est celle suivant laquelle les grains se trouvent dans une position peu favorable aux glissements ultérieurs, il y a là une explication de l'accroissement de la résistance à la déformation ou durcissement par écrouissage (2).

Par étirage ou traction, c'est-à-dire par allongement simple,

(1) Carpenter, Taylor, Elam et Muller, Polanyi, Weissenberg, Mark et Schmidt, Weiwer, Glocker, etc..

(2) Le parallélisme d'orientation ne suffit pas à expliquer l'écrouissage puisque ce parallélisme peut s'obtenir d'autre part, comme nous l'avons vu, lors de la solidification et, par suite, sans déformation.

s'oriente dans le sens de l'allongement la diagonale du cube (et secondairement l'arête du cube) dans les métaux cubiques à faces centrées et la diagonale des faces du cube dans les métaux cubiques centrés.

Par laminage à froid, c'est-à-dire par allongement accompagné d'élargissement, l'orientation dans les métaux cubiques à faces centrées tend à placer dans le plan de laminage les plans (110) et à orienter les directions [112] dans le sens du laminage (*fig.* 35).

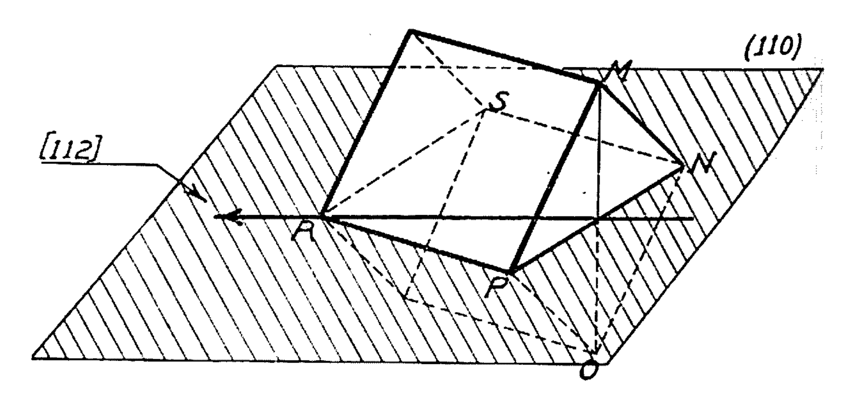


Fig. 35. — Orientation de la maille du réseau cubique à faces centrées, produite par le laminage à froid.

Dans les métaux cubiques centrés, c'est la face du cube qui tend à se placer dans le plan de laminage et la direction [110] à se mettre parallèlement à l'allongement.

Ces indications générales sont ici volontairement simplifiées et incomplètes, car en réalité les phénomènes sont plus complexes, mais ceci nous entraînerait trop loin.

En définitive et schématiquement, on arrive à la vue d'ensemble suivante :

Dans les métaux bruts de coulée (1) ou laminés à chaud, l'orientation des grains est quelconque et désordonnée ce qui pour un nombre suffisant de grains se traduit par un *isotrope statistique* de l'ensemble.

Dans les métaux étirés ou laminés à froid on tend vers une *anisotropie statistique* résultant de ce qu'un certain nombre de directions, du réseau cristallin s'orientent plus ou moins parallèlement dans chacun des grains formant l'agrégat.

C'est la *structure fibreuse d'origine cristallographique* (2) des

(1) A part les structures basaltiques de la zone périphérique lorsqu'il y a un gradient de température notable lors de la solidification.

(2) Il y a lieu, en effet, de distinguer cette structure fibreuse, qui peut s'obtenir dans tous les métaux et alliages chimiquement homogènes ou non, de la structure fibreuse de nature chimique qui peut s'observer dans les alliages chimiquement hétérogènes par forgeage ou laminage à chaud, et qui est due à la distribution en lignes ou files parallèles des constituants ou des zones de concentration chi-

métaux écrouis; fibreuse simple dans les métaux étirés à la filière ou allongés par traction; fibreuse double dans les métaux laminés puisqu'il y a 2 directions d'allongement, longitudinale et transversale.

Ceci tend à rapprocher cet état du cristal unique et explique certaines propriétés particulières des métaux fortement écrouis.

III. — Effet du recuit après écrouissage.

Examinons l'effet du réchauffage ou recuit sur la structure des métaux et alliages écrouis ne présentant pas de transformations allotropiques ou polymorphiques, c'est-à-dire de changements de système cristallin pendant le réchauffage ou le refroidissement.

2 cas sont à considérer :

1° Chauffage homogène d'un produit uniformément écroui;

2° Il existe un gradient de température ou d'écrouissage.

I. — *Température et écrouissage uniformes.*

a) *Effet sur la structure d'ensemble (aspect micrographique).* — Observons l'aspect micrographique sur une coupe longitudinale d'un produit écroui, après chauffage à température croissante pendant un temps déterminé : l'aspect initial avant chauffage a été décrit précédemment.

Jusqu'à une certaine température θ_r on n'observe aucun changement sensible dans l'aspect micrographique et les propriétés.

A une température θ_r, appelée température de *recristallisation de germination ou de début de recuit.* apparaissent de nouveaux petits cristaux ou grains qui se développent et grossissent au fur et à mesure que l'on élève la température de réchauffage et de recuit (*fig.* 37, Pl. XIII).

En même temps. les propriétés se modifient, d'abord rapidement puis lentement, pour se rapprocher des valeurs avant écrouissage.

C'est le phénomène de recuit du métal écroui qui lui restitue dans une certaine mesure ses propriétés initiales avant écrouissage.

Cette recristallisation se manifeste, pour un métal donné, à une température θ_r d'autant plus basse que le degré d'écrouissage est plus grand et la durée de chauffage plus prolongée.

Au-dessus de cette température θ_r, la croissance des grains est d'autant plus rapide que la température θ est plus élevée mais, à chaque température, la grosseur des grains tend pratiquement vers une grosseur limite qui est par suite d'autant plus rapidement atteinte que θ est plus élevée; au voisinage du point de fusion, quelques secondes suffisent.

Si, pour éliminer le facteur temps, nous ne considérons que des durées de recuit supérieures à celles nécessaires pour atteindre

mique différente alors qu'il n'y a aucune orientation cristallographique privilégiée des éléments de structure ni écrouissage. Cette dernière structure fibreuse est celle de tous les aciers forgés ou laminés à chaud (*fig.* 36, Pl. XIV).

cette grosseur limite, nous dirons que cette dernière est fonction de deux facteurs principaux :

1° Température de recuit :

2° Degré d'écrouissage initial : e (pour un mode d'écrouissage donné.

On peut donc représenter la grosseur des grains et la variation de θ_r par un diagramme à 2 dimensions en fonction de θ et de e, tel

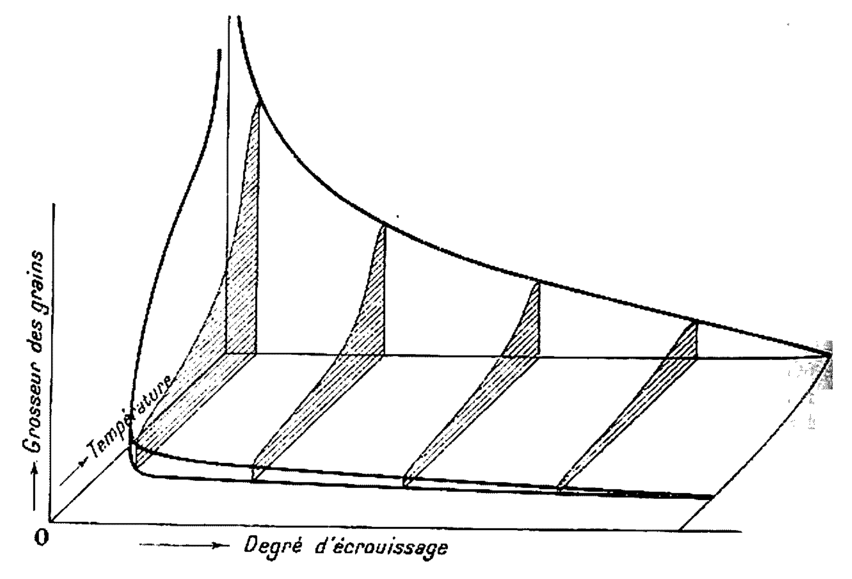


Fig. 38. — Diagramme représentant la grosseur moyenne des grains par recuit en fonction de la température de recuit θ et du degré d'écrouissage initial e. La courbe située dans le plan θ-e donne la variation de θ_r en fonction de e.

que celui donné par la figure 38. On voit que la grosseur des grains croît avec θ.

Comme les propriétés sont fonction de la grosseur des grains, on peut les apprécier micrographiquement ainsi que la température de recuit subie (*fig.* 37, Pl. XIII).

A partir d'un certain degré d'écrouissage, θ_r ne varie que lentement et on peut comparer entre elles les valeurs de θ_r pour les divers métaux après un écrouissage moyen et défini.

On constate que θ_r est d'autant plus bas que le métal est plus fusible et, comme moyen mnémotechnique, nous donnons la règle approximative suivante valable à 50° près pour connaître l'ordre de grandeur de θ_r :

$$\theta_r \text{ absolu} = \frac{1}{2} \theta_F \text{ absolu}$$

en appelant θ_F la température de fusion.

Ainsi le tungstène ($\theta_F = 3400°$ centigrades) ne se recuit qu'à très

haute température et le plomb ($\theta_F = 327°$ centigrades) se recuit spontanément à l'ambiante.

On ne peut donc écrouir le plomb qu'au-dessous de la température ordinaire comme l'a vérifié expérimentalement M. Nicolardot.

D'autres facteurs secondaires agissent sur la température de recristallisation θ_r : c'est ainsi qu'elle est d'autant plus basse que :

1° le métal est plus pur.

2° la durée de chauffage est plus grande,

3° la température à laquelle a eu lieu la déformation d'écrouissage est plus basse,

4° les grains sont plus petits avant déformation.

On voit par l'intervention de ces deux derniers facteurs une nouvelle manifestation de l'hérédité structurale dont nous parlions.

Cette croissance des grains à l'état solide par recuit s'observe, non seulement sur les métaux écrouis, mais encore sur :

a) les poudres métalliques comprimées,

b) les dépôts électrolytiques de métaux,

c) les alliages dans lesquels se forme une nouvelle phase à l'état solide,

d) les métaux tels que le fer après certaines transformations allotropiques.

b) *Effet sur la structure cristalline des grains (réseau cristallin).* — Le processus de la recristallisation par recuit des métaux et alliages présentant la structure fibreuse ou orientée résultant de l'écrouissage a fait l'objet d'études au moyen de la spectrographie aux rayons X par Glocker et Kaupp, et par Nishikawa et Asahara sur les tôles d'argent.

Ces études ont montré notamment que :

1° Au cours de recuits à basse température, il s'établit une disposition particulière du réseau cristallin des grains qui conserve une partie de l'orientation primitive (il y a rotation autour de la direction [112] laquelle demeure orientée) disposition qui persiste si on prolonge le recuit;

2° Au contraire, le recuit à température élevée (850°) rétablit la structure désorientée quasi isotrope des métaux non écrouis.

A égalité de grosseur de grains, c'est-à-dire d'aspect micrographique, il peut donc y avoir une différence essentielle entre les recuits, même prolongés, à basse température et les recuits à haute température.

Dans le premier cas, il subsiste héréditairement un effet d'orientation des réseaux cristallins.

Dans ce dernier ordre d'idées, l'hérédité structurale se manifeste également dans les faits suivants : non seulement le degré de laminage, mais aussi le nombre de passes de laminage ont une influence sur l'orientation cristalline et sur la recristallisation, cette dernière étant d'autant plus rapide que le nombre de passes est plus réduit.

II. — *Température et écrouissage non uniformes.*

S'il existe dans l'échantillon un gradient de température ou un gradient d'écrouissage, ou tous les deux réunis, certains grains

atteignent avant tous les autres la température de recristallisation et par suite se développent alors aux dépens de leurs voisins inertes. On dit qu'il y a *germination* et il en résulte la production de grains anormalement développés (1).

Ceci s'observe facilement dans les métaux que l'on recuit après déformation locale par empreinte de bille, perçage ou pliage de tôles (*fig.* 39).

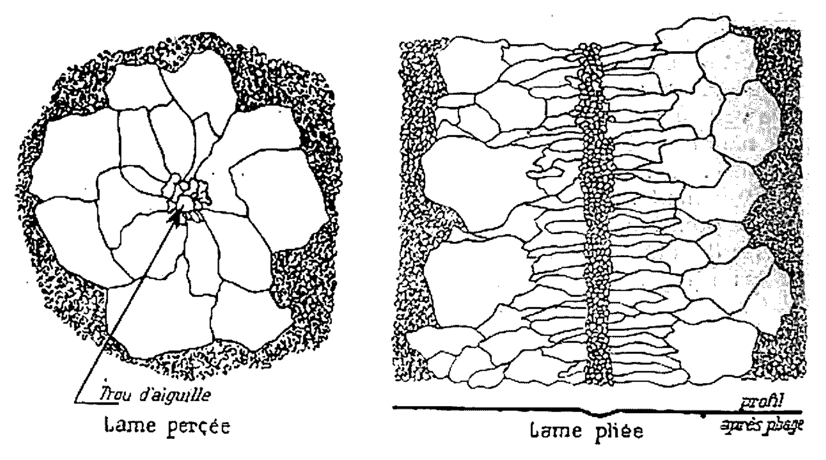


Fig. 39. — Schéma de la cristallisation par recuit après écrouissage local (Robin).

On peut mettre à profit ce phénomène pour produire des fils unicristallins en faisant défiler les fils écrouis à travers une zone de température supérieure à celle de recristallisation avec une vitesse réglée inférieure à la vitesse linéaire de recristallisation.

Ceci est utilisé dans la fabrication des filaments de tungstène pour lampes à incandescence et c'est le procédé que nous avons adopté avec M. Cheveuard, pour la préparation d'échantillons unicristallins filiformes.

En résumé, on voit qu'en l'absence de transformations allotropiques ou polymorphiques, *tout traitement thermique, c'est-à-dire tout chauffage ne peut qu'accroître la grosseur des grains* d'un métal ou alliage solide.

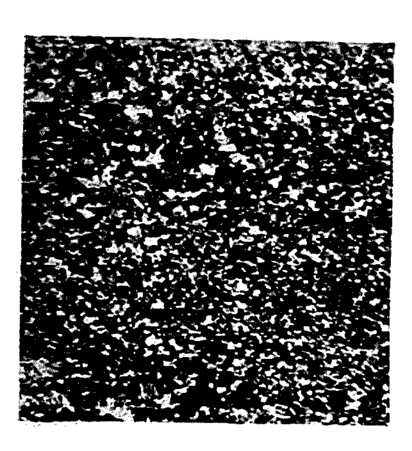
Quand les grains sont trop gros (cas des pièces brutes de coulées ou recuites à trop haute température) le métal présente souvent des caractéristiques mécaniques défavorables, on dit qu'il a été *surchauffé*.

Pour affiner la structure il faut préalablement écrouir et par suite déformer l'objet.

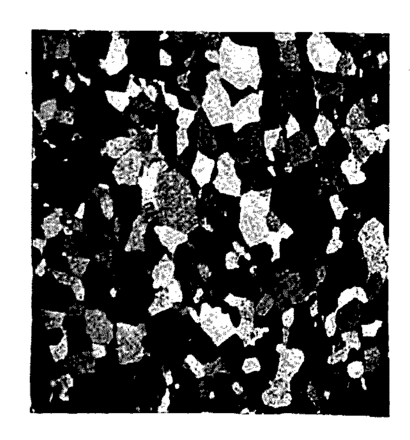
Nous allons voir qu'heureusement dans le cas du fer et des aciers doux, l'intervention des transformations allotropiques va nous

(1) C'est ainsi qu'ont pris naissance les échantillons de fer à très gros grains utilisés par Osmond et Cartaud dans leurs études sur la cristallographie du fer et les propriétés mécaniques sur cristaux isolés.

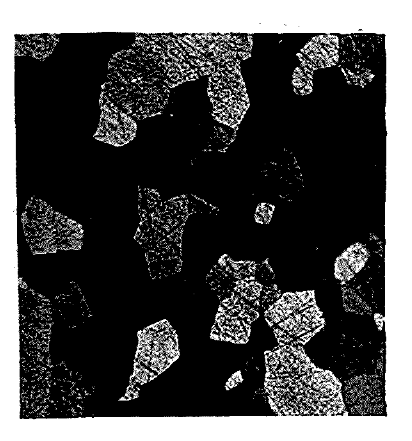
PLANCHE XIII.



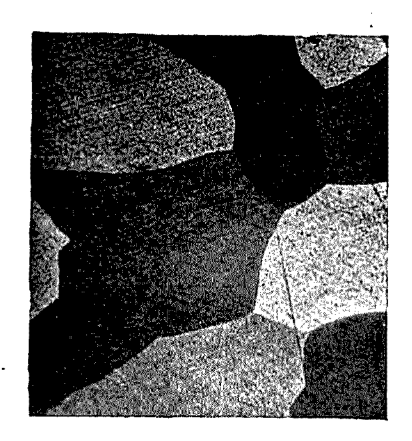
Recuit à 65°.



Recuit à 200°.



Recuit à 300°.

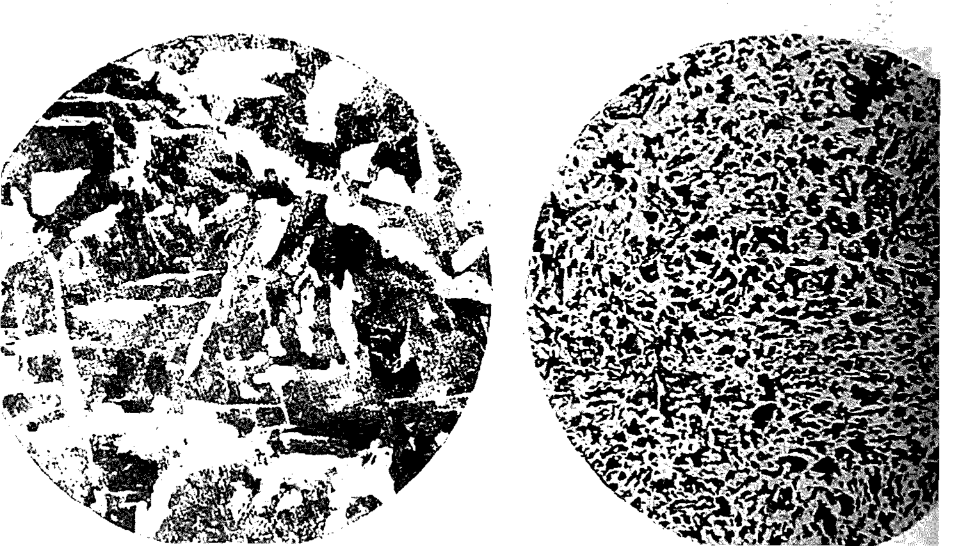


Recuit à 350°.

Fig. 37. — Montrant que la grosseur des grains croît avec la température de recuit au-dessus de θ_r. Recuit de 6 heures du zinc initialement écroui.

***

Fig. 36. — Structure fibreuse ou rubannée dans un acier forgé trempé et revenu : coupe longitudinale : attaque au réactif Benedicks ($\times$ 50). Dans les fibres blanches de ferrite on distingue la structure granulaire de ce constituant; c'est un agrégat de grains sans orientation cristallographique privilégiée.



fournir un moyen d'affiner la structure, c'est-à-dire de *régénérer* le métal surchauffé par simple traitement thermique et par suite sans modifier la forme de la pièce.

IV. — Effet des transformations allotropiques ou polymorphiques.

Le fer se présente, suivant la température, sous 2 formes allotropiques cristallographiquement distinctes :

A basse température le fer est à l'état α cube centré (1), à haute température le fer est à l'état γ cube à faces centrées, le passage de l'un à l'autre se faisant vers 920° température désignée par A3.

Or, il existe 2 sortes de transformations allotropiques :

1° Transformation *directe* : chaque cristal de la 1re forme donnant un cristal de la 2e à une petite déformation homogène près. C'est le cas le plus fréquent;

2° Transformation *indirecte* : chaque cristal de la 1re forme donne naissance à un grand nombre de cristaux de la 2e forme. Il y a multiplication des grains. C'est l'exemple bien connu du passage du soufre prismatique au soufre octaédrique.

Dans le cas du fer :

au refroidissement	$\gamma \rightarrow \alpha$	par transformation	directe
à l'échauffement	$\gamma \rightarrow \alpha$	—	indirecte.

Ainsi donc (voir figure schématique 40) :

1° Si on chauffe très longtemps au-dessus de A3 ou à une température élevée dépassant notablement A3, il y a grossissement des grains γ lesquels au refroidissement donnent héréditairement de gros grains α : on obtient le fer ou l'acier surchauffés;

2° Si on réchauffe ensuite au-dessus de A3, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ s'opère avec multiplication de grains, on obtient une structure fine γ; si on refroidit alors pour éviter qu'une nouvelle surchauffée se produise, on obtient héréditairement de petits grains α.

Il y a donc finalement affinage de la structure ou *régénération thermique* du fer ou de l'acier doux.

C'est le principe du recuit de régénération des moulages ou des pièces de forge qui améliore notablement les propriétés mécaniques. Le schéma de la figure 40 résume l'ensemble de ces modifications structurales et les micrographies, figures 41 et 42 (Pl. XIV), donnent un exemple d'affinage de la structure par recuit, c'est-à-dire de régénération, d'un acier brut de coulée.

(1) Le cube centré se retrouve aux températures supérieures à celle du point de transformation A4 à laquelle il y a apparition de la forme dénommée primitivement δ cristallographiquement identique à α. Cette transformation n'intervient pas dans les traitements thermiques usuels lesquels s'effectuent au-dessous de A4.

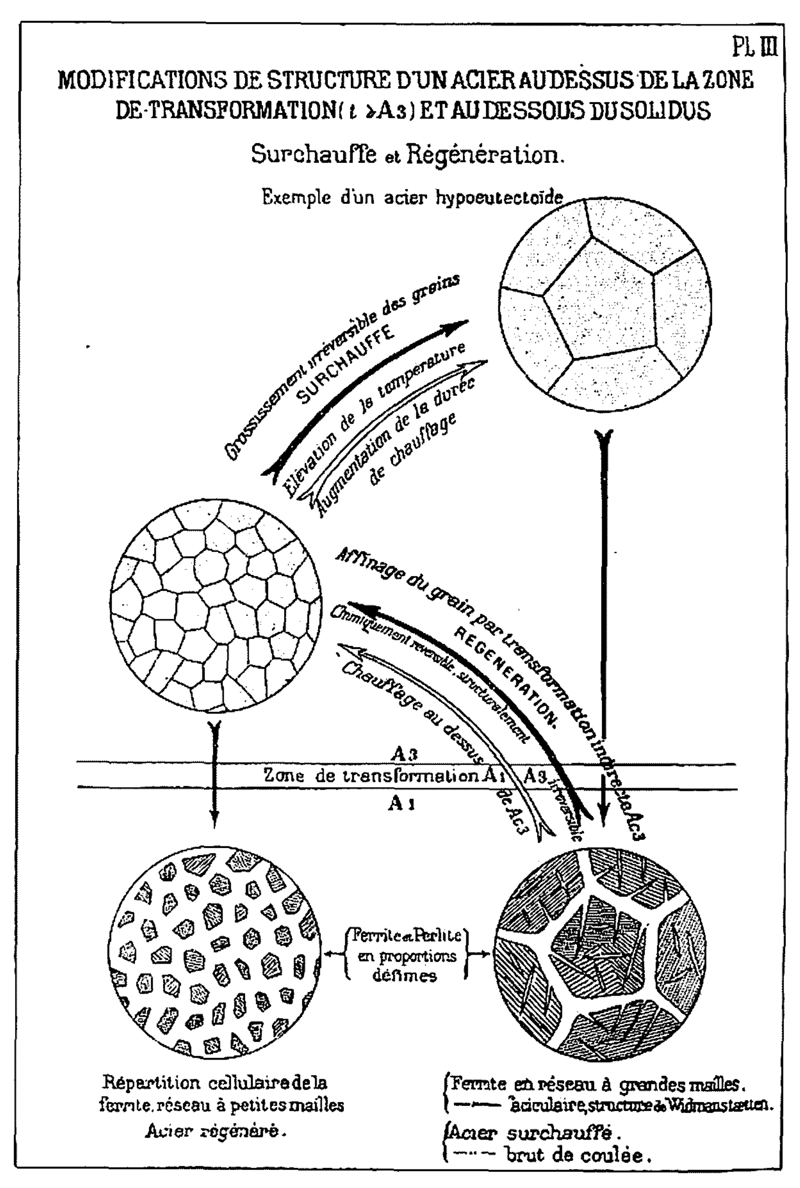


Fig. 40. — Schéma des modifications structurales d'un acier par recuit au-dessus de A3 : surchauffe et régénération.

Irréversibilité des modifications structurales.

Les diverses modifications structurales que nous venons de passer rapidement en revue — écrouissage, recuit après écrouissage, surchauffe, régénération — nous apparaissent avec un carac-

tère commun d'*irréversibilité*, c'est-à-dire qu'en renversant le sens de la variable qui les détermine — température, déformation — on ne revient pas à l'état initial.

La structure conserve une empreinte plus ou moins marquée, une trace plus ou moins profonde, des états antérieurs : c'est ce que nous avons appelé l'*hérédité structurale*.

Il n'est pas jusqu'à l'état liquide qui n'offre parfois des exemples, rares il est vrai jusqu'à présent, d'une influence héréditaire de son histoire thermique sur les structures prenant naissance ultérieurement.

C'est cette irréversibilité et cette hérédité qui rendent si complexe l'étude de ces phénomènes.

* * *

Messieurs,

Je m'excuse d'avoir ainsi abusé si longtemps de votre attention à propos d'un sujet en dehors de vos préoccupations habituelles.

Mais, de même que l'on retire toujours profit d'un voyage à l'étranger, j'espère que cette rapide incursion sur un territoire un peu étranger au domaine de la Chimie proprement dite vous aura, sinon intéressés, du moins distraits pendant quelques instants.

Quant à moi, je suis très heureux et très flatté d'avoir eu cette occasion de prendre la parole devant la Société Chimique de France, et vous voudrez bien trouver dans ce sentiment mon excuse d'avoir ainsi profité de l'aimable invitation que m'avait faite M. Fourneau à qui j'adresse, ainsi qu'à vous, tous mes remerciements.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 JUIN 1927.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. LAURIAT.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. René FOUCHÉ, Dr en médecine, pharmacien de 1re classe, Produits chimiques à Houdan (Seine-et-Oise), présenté par MM. BOURCET et R. FAURE.

M. Pierre-Emile PONÇOT, ingénieur-chimiste I. C. M., à la Compagnie de Saint-Gobain, usine de la Corbière, à Epierre (Savoie), présenté par MM. SANFOURCHE et R. MARQUIS.

M. Jacques MIKHAÏLENKO, professeur à l'Université de Moscou, présenté par MM. REYCHLER et WUYTS.

Un pli cacheté (n° 467) a été déposé par M. L.-J. OLMER, à la date du 24 juin 1927.

Un pli cacheté (n° 468) a été déposé par MM. R. CHARONNAT et R. DELABY, à la date du 24 juin 1927.

Sur quelques problèmes relatifs à la chimie des matières colorantes.

M. le Président présente le Conférencier dans les termes suivants :

M. FIERZ-DAVID a bien voulu faire à la Société Chimique de France l'honneur de lui exposer, dans la conférence que vous allez entendre, la solution de quelques problèmes relatifs à la Chimie des matières colorantes.

Nul n'est mieux désigné que M Fierz-David pour traiter un tel sujet. Il est en effet l'auteur de très importantes recherches sur les matières colorantes, en particulier sur les naphtindigos, les colorants azoïques dérivant des naphtylglycines. Il a établi la constitution des colorants carbonium. étudié les ac. naphtylamine-sulfoniques, les acides purpuriques, les acides naphtalène-sulfoniques et leurs dérivés nitrés.

D'autre part, M. Fierz-David occupe, d'une façon particulièrement brillante, la chaire de Chimie tinctoriale de l'Ecole polytechnique de Zurich.

En ajoutant que de nombreux élèves de M. Fierz-David sont orientés par lui au laboratoire de notre collègue M. Wahl, pour y faire des recherches dont le diplôme de docteur de l'Université de Paris est la sanction, je ne vous donnerai qu'une faible idée des droits que M. Fierz-David s'est acquit à la sympathie et à la reconnaissance des chimistes français.

La très intéressante et très documentée conférence de M. Fierz-David sera publiée au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUILLET 1927.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président.*

Le proces-verbai de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. le Dr R. FOUCHÉ, Pierre-Emile PONÇOT, Jacques MIKHAÏLENKO.

Est proposé pour être membre titulaire :

M. Robert SCHMIDT, Siegesallee 11 à Elberfeld, présenté par MM. FOURNEAU et WAHL.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Traité théorique et pratique de la fabrication de l'alcool, de J. FRITSCH et A. VASSEUX.
Fabrication de la margarine et des graisses alimentaires, de J. FRITSCH.
Fabrication et raffinage des huiles et graisses d'origine animale, de J. FRITSCH.
Quelques idées sur l'électrodynamique, de R. FERRIER.
Contribution à l'étude des réactions photochimiques des halogènes, thèse de doctorat de Jh. CATHALA.
Le manuel du parfumeur, de ASKINSON et de R. SORNET.
Lehrbuch der enzyme, de Carl OPPENHEIMER et R. KUHN.

Stéréoisomérie et action anesthésique locale.

Séparation du diméthylaminodiméthyléthylcarbinol en ses isomères optiques et préparation des deux stovaïnes actives.

M. E. FOURNEAU, en son nom et celui de M. I. RIBAS, expose ce qui suit :

La stovaïne possède un carbone asymétrique, elle est donc susceptible par conséquent d'exister sous une forme racémique et deux formes actives. Le problème du dédoublement de la stovaïne en ses isomères optiques a pris une certaine importance à partir du moment où, en 1924, R. Willstätter, O. Wolfes et H. Mäder (*Lieb. Ann.*, 1923, t. **434**, p. 111) eurent réalisé non seulement la synthèse

complète de la cocaïne naturelle et de son isomère optique, mais aussi celle des isomères optiques de la cocaïne. Gottlieb (*Arch. f. exp. Path. et Pharm.*, t. **97**, p. 113; 1923), auquel fut confiée l'étude de ces alcaloïdes, trouva que l'isomère de la cocaïne est environ quatre fois plus anesthésique que l'isomère l. Ce fait est d'autant plus intéressant que dans la série de la cocaïne *ordinaire* les deux isomères optiques ont approximativement le même pouvoir anesthésique.

En 1924 parut un beau travail de H. King (*Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 41), qui trouva que dans la série de la *b*-eucaïne et de la *b*-isoeucaïne, les isomères *d*, *l*, ont sensiblement le même pouvoir anesthésique. Cet auteur indique aussi qu'il a essayé de dédoubler la stovaïne sans y parvenir, parce qu'il n'a pas trouvé d'acide actif qui donne avec cette base un sel cristallisé. Nous n'avons pas non plus trouvé le sel en question même quand, allant plus loin, nous avons substitué sans résultat une fonction éther cinnamique à la fonction éther benzoïque de la stovaïne, bien que des recherches de l'un de nous aient montré que les dérivés cinnamylés des amino-alcools cristallisent mieux que les benzoylés.

Nous avons cependant pu résoudre le problème indirectement en dédoublant, non plus les éthers benzoylés, cinnamylés, etc., mais le diméthylaminodiméthyléthylcarbinol lui-même qui donne la stovaïne par benzoylation. C'est l'acide β-naphtoxyméthylacétique qui nous a permis de faire ce dédoublement.

$$C_{10}H_7\text{-O-CH(CH}^3\text{)-CO}^2\text{H}$$

Par cristallisation fractionnée du *l*.β-naphtoxyméthylacétate de diméthylaminodiméthyléthylcarbinol racémique dans environ 15 fois son volume d'éther acétique nous avons obtenu, après deux cristallisations, le *d*-naphtoxyméthylacétate de *l*-diméthylaminoéthyldiméthylcarbinol F. 125°; $(\alpha)_D^{20} = -57°,3$, $c = 1,542$ 0/0 dans alcool absolu.

A partir de ce sel nous avons préparé le *d*-diméthylaminodiméthyléthylcarbinol pur. $Eb_{15} = 55°$; $(\alpha)_D^{20} = +7°7$, $c = 16,15$ 0/0 (sol. aqueuse.

Avec l'acide droit, nous avons obtenu la base gauche $(\alpha)_D^{20} = -7°7$. La base droite donne par benzoylation la stovaïne gauche, F. 186-187°. (Stovaïne racémique 175°) $(\alpha)_D^{21} = -8°,4$, $c = 4,168$, dans l'eau. Avec la base gauche on obtient la stovaïne droite.

Les *essais pharmacologiques* ont été confiés par M. Tiffeneau à M. Régnier. Cette étude n'est pas terminée mais les premières constatations montrent que la stovaïne droite est environ trois fois plus anesthésique que la stovaïne gauche.

Chloruration et bromuration des acides oxybenzoïques à l'aide du mélange hydracide et eau oxygénée.

MM. Leulier et Pinet démontrent que le mélange hydracide-eau oxygénée plus ou moins concentrée est capable de provoquer *l'halogénation des acides oxybenzoïques.*

Les acides ortho et paraoxybenzoïques peuvent, suivant les conditions expérimentales, donner des dérivés mono- ou dihalogénés. L'acide métaoxybenzoïque au contraire donne toujours le composé trisubstitué, qu'il s'agisse du brome ou du chlore.

Sur la synthèse photochimique du phosgène.

M. Cathala expose les résultats qu'il a obtenus en étudiant la formation photochimique du phosgène, par une méthode dynamique précédemment décrite (*Bull. Soc. chim.*, 1923, t. **33**, p. 577).

Toutes les déterminations ont été faites à la température de 100°, en utilisant le rayonnement total d'un arc au mercure à atmosphère de néon.

La purification du phosgène utilisé pour la préparation du mélange réactionnel a été poussée avec le plus grand soin, en utilisant les méthodes de purification physique de l'Ecole de Genève. Dans le cas particulier du phosgène, il a fallu mettre en œuvre certains perfectionnements techniques originaux qui sont décrits, et particulièrement des robinets sans graisse parfaitement étanches.

Le critère de pureté physique du gaz, formé par la constance (à 0,1 mm. près) de la tension de vapeur du phosgène à 0° (534^{mm},9) est un critère moins rigoureux que la constance de la vitesse de formation photochimique, dans les conditions expérimentales.

La cinétique de la formation photochimique du phosgène obéit à la loi remarquablement simple :

$$\frac{d[COCl^2]}{dt} = k[CO][Cl^2]^{3/2}$$

La simplicité de cette formule est due à l'absence rigoureuse d'oxygène dans le mélange réactionnel ; c'est la première fois que cette élimination a pu être réalisée dans l'étude des réactions photochimiques du chlore.

L'action antagoniste du gaz carbonique, signalée dans la publication ci-dessus, est attribuable à l'oxygène mis en liberté par dissociation sous l'action de la lumière ultra-violette. Elle disparaît lorsqu'on opère uniquement dans le spectre visible. Elle disparaît également lorsqu'on élève la température au-dessus de 350°.

Le schéma suivant permet d'interpréter les résultats :

$$Cl^2 + \text{lumière} = 2Cl$$

$$Cl + Cl^2 = Cl^3$$

$$Cl^3 + CO = COCl^2 + Cl$$

L'hypothèse de l'existence du « chlorozone » Cl^3 permet de rendre compte exactement des particularités de la photosynthèse de l'acide chlorhydrique et s'applique également aux réactions photochimiques du brome et de l'iode, tant en phase gazeuse qu'en solution.

L'ensemble des résultats expérimentaux et des considérations théoriques de l'auteur sera publié dans le *Journal de Chimie physique*.

Passage de la triméthylarsine à l'acide cacodylique; oxydation de l'oxyde de cacodyle.

M. P. Gailliot expose ce qui suit :

La communication qui suit m'est une occasion de rappeler la Société chimique de France à la mémoire du Maître que fut M. le professeur Valeur. C'est avec une émotion profonde que je lui rends ici l'hommage ému de mon affectueuse reconnaissance, pour les conseils qu'à tout instant il m'a prodigués au cours de ce travail dont il fut l'inspirateur.

La composition de l'huile de Cadet, obtenue en chauffant un mélange d'acétate de potassium et d'acide arsénieux a été établie par Bunsen, lequel a montré qu'elle est constituée par un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle.

Amand Valeur a pu identifier en outre la triméthylarsine dont il précisa le point d'ébullition (50-52°). Il montra qu'elle existe dans la proportion de 3 à 7 0/0 dans le mélange de Cadet.

La triméthylarsine donne des composés d'addition avec le trichlorure d'arsenic et lé dichlorure de monométhylarsine.

Ces composés ont pour formule :

$$[(CH^3)^3As.AsCl^3] \quad et \quad [(CH^3)^3As.CH^3AsCl^2]$$

Ils sont cristallisés en aiguilles réfringentes, sublimables.

Ils se décomposent par pyrogénation à 200° en tube scellé, en chlorure de tétraméthylarsonium, chlorure d'arsenic et arsenic.

Baeyer a indiqué la série des réactions suivantes :

(1) $(CH^3)^4AsCl \rightarrow (CH^3)^3As + CH^3Cl$

(2) $(CH^3)^4AsCl^2 \rightarrow (CH^3)^2AsCl + CH^3Cl$

(3) $(CH^3)^2AsCl^3 \rightarrow CH^3AsCl^2 + CH^3Cl$

(4) $(CH^3)AsCl^4 \rightarrow AsCl^3 + CH^3Cl$

Toutes ces réactions ont été effectuées à l'exception de la 2e; nous avons opéré celle-ci sans difficulté.

Le dichlorure de triméthylarsine a été obtenu en amenant un courant de chlore à la surface d'une solution de triméthylarsine dans le benzène. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches hygroscopiques. Le dichlorure de triméthylarsine se décompose vers 180°, en donnant du chlorure de cacodyle et du chlorure de méthyle.

Par oxydation du chlorure de cacodyle au moyen de l'eau oxygénée, on obtient l'acide cacodylique.

La transformation de la triméthylarsine en acide cacodylique par l'intermédiaire du chlorure de cacodyle s'effectue ainsi avec un rendement de 83 à 85 0/0.

La réaction d'oxydation que nous venons de citer et qui est quantitative dans le cas du chlorure de cacodyle, s'effectue avec un ren-

dement bien inférieur quand on pratique l'oxydation sur le chlorure préalablement converti en oxyde par l'action des alcalis.

Une série d'expériences a permis de montrer, que lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène pur dans l'oxyde de cacodyle en présence d'un peu d'eau, la quantité d'acide cacodylique formée représente un peu moins de 50 0/0 de l'oxyde de cacodyle transformé et correspond exactement à la quantité d'oxygène absorbée. Nous avons pu caractériser, en outre de l'acide cacodylique et de l'oxyde de cacodyle non transformé, de la triméthylarsine, de l'oxyde de monométhylarsine et de l'acide arsénieux. Ces transformations parasites qui s'effectuent sans fixation d'oxygène sont représentées dans les équations suivantes :

$$[(CH^3)^2As]^2O = (CH^3)^3As + CH^3AsO$$

$$3(CH^3AsO) = (CH^3)^3As + As^2O^3$$

L'oxyde de cacodyle préparé par l'action du carbonate de sodium sur le chlorure de cacodyle Eb. = 107°, donne un produit bouillant à 149-151°, de densité D_{15} = 1,486, alors que dans tous les ouvrages on lui attribue un point d'ébullition de 121° et une densité D_{15} = 1,464. On s'explique aisément cette différence lorsqu'on sait que l'oxyde de cacodyle a été obtenu par Bunsen, en oxydant avec précaution la liqueur de Cadet par l'air et décomposition du cacodylate de cacodyle formé par l'eau.

Dans ces conditions, nous avons montré qu'il avait obtenu un mélange d'oxyde de cacodyle et de triméthylarsine.

On peut attribuer la décomposition de l'oxyde de cacodyle à une action catalytique consécutive de l'oxydation. Le catalyseur des transformations en question serait l'oxygène ou plus exactement un peroxyde.

Il n'y a pas lieu d'être surpris d'observer l'action d'un peroxyde, puisque MM. Moureu et Dufraisse ont démontré au cours de leurs beaux travaux sur l'autoxydation, que cette catégorie de corps pouvait être douée d'une activité catalytique parfois considérable (polymérisation, par exemple).

Ces transformations de l'oxyde de cacodyle constituent un nouveau genre de catalyse due à un peroxyde : synthèse et rétrogradation simultanées.

Le détail de ces recherches fera l'objet de mémoires dans le *Bulletin*.

Microtitrage des anions sulfuriques et des cations baryum par centrifugovolumétrie.

M. R. Le Guyon expose les résultats de ses travaux ; un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 20 MAI 1927.

Présidence de M. A. MOREL, *président.*

Nouvelles recherches chimiques sur la soie naturelle.

MM. A. MOREL et P. SISLEY font la communication suivante :

1° Nous avons étudié les *azoïques de la soie et leur constitution*.

En 1888, Paul Richard, en traitant la laine et la soie par l'acide nitreux puis par divers phénols, avait obtenu des colorations, qu'il supposa être dues à la formation de colorants azoïques, provenant de la diazotation d'un groupe aminé de la fibre.

Les recherches de Prudhomme, de Flick, de Benz et Jarell, de Schell, de Grandmougin et Bourry, de Lidol n'avaient pas réussi à élucider cette question, mais laissaient supposer, au contraire, que ces colorations étaient dues à l'action des dérivés nitrosés de la fibre sur les phénols ou les amines, ce qui engendrerait des couleurs par un processus non encore expliqué.

Reprenant des expériences inédites, déjà anciennes de l'un de nous (P. Sisley), sur la soie, nous avons, en étudiant méthodiquement les conditions de formation de ces colorations, réussi à obtenir avec toute une série de pyrazolones, de phénols, d'amines, d'aminophénols et de quelques-uns de leurs dérivés sulfoniques, des colorations stables de la soie, qui rivalisent comme éclat et vivacité avec celles que l'on peut obtenir par teinture avec les matières colorantes azoïques usuelles.

Nous avons pu démontrer, que ces colorations sont dues à la formation intermédiaire d'un dérivé diazoïque à partir du groupement tyrosinique de la fibroïne. Ce dérivé diazoïque est formé non point par diazotation d'un groupement aminé, mais par fixation sur le noyau de la tyrosine d'une chaîne diazoïque en ortho, par rapport à l'OH de ce corps phénolique, par suite de l'action de l'acide nitreux sur le dérivé nitrosé de la tyrosine. La présence de ce groupement azoïque en ortho par rapport à l'OH explique le fait, déjà observé par Flick, que ces colorations sont chromatables.

2° Nous avons essayé *d'extraire de la fibroïne* les substances auxquelles on devrait rattacher la *présence du soufre organique*, que nous avons signalée dans ce textile à la séance du 21 janvier 1927 (*Bull.*, t. **41**, p. 294). Nous avons partiellement entraîné *le soufre organique de la fibroïne*, hydrolysée par ébullition (8 heures avec de l'acide sulfurique à 25 0/0, dans le précipité que donne le réactif d'Hopkins au sulfate mercurique, qu'il vaut mieux employer pour cet usage, en diluant le liquide d'hydrolyse jusqu'à une teneur en acide sulfurique de 8 0/0, au lieu de 5 0/0, afin d'éviter d'entraîner une trop forte proportion de tyrosine. Ce précipité, débarrassé de mercure par H^2S, donne une solution aqueuse, qui, privée com-

plètement de H^2S et de SO^4H^2 et partiellement de tyrosine par ébullition, neutralisation par la baryte et concentration dans le vide, laisse encore entraîner le soufre organique dans le précipité donné par l'un des trois réactifs suivants :

Réactif d'Hopkins au sulfate mercurique, employé une deuxième fois; réactif à l'acétate mercurique, en milieu faiblement acide; alcool à 70 0/0 après addition de baryte et transformation en dérivé carbaminé (méthode de Blanchetière pour précipitation des amino-acides et des peptides (*Bull.*, 1927, t. **41**, p. 101 et *Soc. biol.*, 1927, t. **96**, p. 381).

Les précipités, ainsi obtenus, débarrassés de l'agent de précipitation : (mercure dans les deux premiers cas, carbonate de baryte dans le 3°) donnent des solutions aqueuses, qui, après concentration fournissent énergiquement la réaction au plombite de soude et la réduction du réactif picrosodique (présence de l'acide picramique contrôlée par la diazoréaction de Derrien); mais il ne nous a pas encore été possible d'y déceler la présence de la *l*-cystine, ni celle des acides thioglycolique ou thiolactique par leurs caractères physiques habituels, malgré plusieurs tentatives d'isolement de ces corps.

3° En poursuivant avec A. Siméon nos recherches (1) sur la signification de la *réaction picrosodique* des protéines, qu'Abderhalden et Komm (*Zeit. physiol. Chem.*, t. **139**) présentent comme caractéristique de l'existence de noyaux 2.5-dioxypipéraziniques, nous l'avons étudiée dans le cas de la *fibroïne incomplètement hydrolysée* par suite du traitement indiqué par Abderhalden (*Zeit., phys. Chem.*, t. **131**). Celui-ci consiste dans l'action de l'acide sulfurique à 70 0/0 à 37°, pendant 3 jours.

Nous avons constaté que tandis que, ainsi que l'ont signalé Abderhalden et Komm (*loc. cit.*) le liquide d'hydrolyse donne après neutralisation par la baryte une forte réaction picrosodique, il n'en donne aucune si, avant cette neutralisation, on rend l'hydrolyse complète par une ébullition de 6 heures avec l'acide suifurique à 25 0/0.

De plus, la réaction picrosodique très intense donnée par le liquide d'hydrolyse incomplète ne s'accompagne que de la formation d'une quantité d'acide picramique relativement faible, ainsi que nous nous en sommes rendu compte par la diazoréaction de Derrien. Il semble qu'il s'agisse là de la fixation d'une matière colorante sur un groupement $\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\ |\\ N\end{matrix}$, comme dans le cas de la réaction de Jaffé sur la créatinine, et non pas, en grande partie du moins, d'une réduction d'un NO^2 en NH^2.

Ces constatations sont *en faveur de l'hypothèse de la présence de noyaux 2.5-dioxypipéraziniques* dans la fibroïne, incomplètement hydrolysée par le traitement sus-indiqué.

Le détail complet de toutes ces recherches fera l'objet de mémoires dans le *Bulletin*.

(1) A. Morel et A. Siméon, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 1202.

Sur le gonflement de la laine.

MM. L. MEUNIER et Georges REY exposent ce qui suit :

Dans une précédente communication, ils avaient démontré l'existence d'un point iso-électrique de la laine blanchie au soufre et lavée, située entre 3,6 et 3,8. Ce point correspondait à celui signalé par Loeb pour d'autres protéines, et en particulier, pour la gélatine ($P_H = 4,7$).

MM. Meunier et Rey ont exploré complètement la courbe de gonflement de la laine, depuis $P_H = -0,3$ jusqu'à $P_H = 10$, à froid, en employant des solutions alcalines et acides non tamponnées.

L'examen de la courbe de gonflement leur a permis d'observer, en dehors du minimum précédent, les particularités suivantes :

1° La laine présente aux environs de $P_H = 1,3$, un maximum de gonflement acide correspondant à celui démontré théoriquement et expérimentalement par Procter et Wilson dans le cas de la gélatine. La théorie de Procter et Wilson sur la formation de combinaisons acides ou alcalines ionisables, est donc encore applicable au cas de la laine.

2° Aux environs de $P_H = 0,1$ la laine présente un deuxième minimum de gonflement très accusé que l'on doit attribuer au point iso-électrique d'une laine modifiée, nettement différente de la laine primitive normale dont le point iso-électrique est voisin de 4.

3° Toute réaction effectuée sur la laine ayant pour but de masquer partiellement son caractère basique, abaisse le maximum de gonflement acide, en conformité avec la théorie de Procter et Wilson, en particulier, la laine désaminée par l'acide nitreux gonfle moins que la laine ordinaire dans les régions acides.

A ce sujet, les auteurs font remarquer que l'azote dégagé par l'action de l'acide nitreux, *à la lumière* et à la température ordinaire, est bien de l'azote provenant de l'action sur les groupements NH^2, et non pas de l'azote provenant de la décomposition du diazoïque de la tyrosine formé *à l'obscurité* dans les expériences de Morel et Sisley (la gélatine qui ne renferme pas de tyrosine, donne plus d'azote aminé que la soie très riche en tyrosine, la tyrosine traitée à l'état dissous (van Slyke) ou à l'état solide (Meunier et Rey) donne, dans les deux cas, le *rendement théorique* en azote aminé). Dans les conditions expérimentales où Meunier et Rey opèrent, l'acide nitreux réagit sur l'azote aminé et donne, en même temps, un dérivé nitrosé décelable par la réaction de Liebermann.

La laine quinonée, de même que la laine désaminée, gonfle moins que la laine normale dans les régions acides.

4° A P_H égal, et conformément aux observations de Loeb sur la gélatine, l'acide sulfurique bibasique gonfle deux fois moins la laine que l'acide chlorhydrique monobasique.

5° On vérifie sur la laine, au point de vue du gonflement, le classement de la série lyophile d'Hofmeister.

Sur la digestion pancréatique de la laine.

MM. L. MEUNIER, P. CHAMBARD et H. COMTE ont étudié l'action de la pancréatine sur de la laine préalablement soumise à des

gonflements variables dans des liqueurs-tampon. De l'ensemble de leurs expériences, il résulte :

1° Que l'action digestive de la pancréatine porte seulement sur le ciment agglutinant des cellules fusiformes constitutives de laine. Son action est d'autant plus active que la laine, et par conséquent le ciment, ont été soumis préalablement à un gonflement plus accusé; en particulier, lorsque ce gonflement a été provoqué au $P_H = 10$ et que la laine, après lavage, est soumise à l'action d'une solution de pancréatine à 5 0/0 au $P_H = 8$. Ces cellules fusiformes sont complètement détachées et il en est de même des écailles aplaties constituant la tunique externe de la laine, qui perd toute sa structure, sans pour cela que les différents éléments cellulaires soient beaucoup altérés.

2° Les laines préalablement gonflées à leur point iso-électrique (aux environs de 4, d'après les déterminations de Meunier et Rey) sont absolument inattaquées par la pancréatine.

Il y a donc là une confirmation nette qu'au minimum de gonflement, la pancréatine ne trouve que peu, ou pas de points de pénétration dans la fibre et de points d'attaque de la molécule de la laine. Ceci semble indiquer qu'au minimum de gonflement correspond le minimum de ruptures de liaisons peptidiques, c'est-à-dire, le minimum de groupements N^2 libres.

SÉANCE DU 17 JUIN 1927

Présidence de M. A. Morel, *président.*

MM. Locquin et Cerchez ont préparé quelques *éthers-oxydes mixtes* en faisant réagir, à la température du B.-M. et par petites portions, le sulfate neutre de méthyle ou d'éthyle (1 mol.) sur les alcoolates correspondants de *Mg*. Ceux-ci s'obtiennent très aisément par action des alcools (3 mol.) sur l'amalgame de Mg, préparé lui-même en chauffant également au B. M., pendant quelques heures, des copeaux de Mg (1 at.) avec 15 fois leur poids de Hg.

A partir du sulfate de méthyle, ce mode opératoire, qui fournit des rendements généralement meilleurs que ceux fournis par le procédé classique d'éthérification au moyen des alcoolates de Na, présente sur ce dernier procédé, l'avantage d'être plus rapide, et de n'exiger qu'une quantité d'alcool beaucoup plus faible, ce qui facilite les séparations de l'oxyde par distillation.

L'oxyde de méthyle-isoamyle s'obtient ainsi avec un rendement de 75 0/0; celui de méthyle-cyclohexyle avec un R^t de 80 0/0. — La même réaction appliquée à l'alcool octylique secondaire (caprylique) provoque surtout la formation d'octylène par déshydratation et l'on ne recueille que très peu (10-15 0/0) d'*oxyde de méthyle et d'octyle* (Eb. 158°) qui n'avait pas encore été décrit.

A partir du sulfate d'éthyle, la réaction, quoique moins vive, s'effectue encore très régulièrement et fournit aussi des rendements très satisfaisants (oxyde d'éthyle et de butyle, R^t 60 0/0).

Préparation de la benzophénone par les organomagnésiens.

D. Ivanoff expose ce qui suit :

Dans la carbonatation des organomagnésiens, la formation de produits secondaires, savoir la cétone et surtout le carbinol tertiaire correspondants, diminue presque toujours le rendement en acide (Bodroux, Grignard, Meyer et Tögel, Ivanoff).

L'auteur a essayé dé préparer les cétones d'après la réaction :

$$\text{(I)} \qquad RCOOMgX + RMgX = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OMgX \\ OMgX \end{matrix}$$

Il a obtenu ainsi la benzophénone avec un rendement de 60 0/0 et formation de 2 à 3 0/0 seulement de triphénylcarbinol. Il agite à 0°, pendant 8 heures, un mélange de $C^6H^5COOMgBr$ et C^6H^5MgBr, hydrolyse et distille.

En essayant de préparer l'éther-sel du complexe (I) par l'action de C^6H^5COCl, il n'a pu l'obtenir, même en opérant à différentes températures (-20°, 0°, 15° et 35°). Puisque le complexe ne se forme pas il en déduit que la cétone se trouve sous la forme libre. En effet, par distillation sèche, sous pression réduite, du mélange réactionnel il a pu obtenir la benzophénone seule.

Le mécanisme de la formation des cétones par ce procédé ne serait donc pas exprimé par l'équation (I), mais, si on admet la formule asymétrique des magnésiens, par l'équation suivante :

$$RCO\,|O|MgX + X|Mg|R \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}R$$

La benzophénone a été également préparée à partir de $(C^6H^5COO)^2Mg$ et C^6H^5MgBr avec un rendement de 35 0/0.

Pyrogénation des carbonates magnésiens mixtes.
Méthode de préparation des cétones.

En soumettant à une distillation sèche les carbonates magnésiens mixtes, D. Ivanoff a pensé qu'il se ferait la réaction suivante avec formation de cétones :

$$2RCOOMgX = R\text{-}CO\text{-}R + MgX^2 + MgO + CO^2$$

En effet, l'auteur a obtenu à partir des magnésiens aliphatiques primaires et des magnésiens arylaliphatiques les cétones correspondantes avec des rendements supérieurs à ceux que donne la réaction classique de Piria. Par contre, les magnésiens aliphatiques secondaires, aromatiques et hydroaromatiques ont donné de mauvais rendements.

Le mode opératoire adopté est le suivant : après avoir fait le magnésien, l'éther est chassé au B.-M. et finalement à feu nu. La masse pulvérulente est mise dans un tube en pyrex qui est

chauffé au four électrique ou au four à gaz. Pour les cétones à poids moléculaire élevé la distillation est faite sous pression réduite. La température de décomposition est située entre 340-360°, relativement plus basse que la température à laquelle s'effectue la réaction de Piria (600°).

L'auteur a préparé ainsi les cétones suivantes :

C^2H^5-CO-C^2H^5 R[t] 70 0/0 ; $n C^3H^7$-CO-$C^3H^7 n$ 70 0/0

$n C^4H^9$-CO-C^4H^9 63 0/0 ; iso C^3H^7-CO-C^3H^7 29 0/0

C^6H^5-CH^2-CO-CH^2-C^6H^5 57 0/0

Des essais comparatifs avec les sels de magnésium ont donné des résultats identiques, mêmes températures de décomposition et mêmes rendements en cétones.

Points de fusion de quelques sels de magnésium anhydres, acétate 357°, *n*.propionate 286°, *n*.butyrate 275°, *n*.valérianate 258°, isovalérianate 224°.

Un mémoire détaillé sera publié dans le *Bulletin*.

MM. Grignard et Dœuvre font part des recherches qu'ils ont effectuées sur le rhodinol.

En faisant agir de la potasse alcoolique concentrée, à 150°, sur un géraniol extrait de l'essence de citronnelle de Java et obligeamment offert par la Société chimique des Usines du Rhône, les auteurs ont obtenu le méthylhepténol (Tiemann). Dans cette transformation il y a d'abord fixation d'eau sur la double liaison voisine de la fonction alcool du géraniol avec formation de méthylhepténone, puis cette cétone en présence de C^2H^5OK est réduite en alcool secondaire correspondant.

En effet, la méthylhepténone naturelle traitée par de la potasse alcoolique à 8 0/0, pendant 4 heures à 140°, a donné, avec un rendement de 30 0/0, le méthylhepténol.

Le méthylhepténol, obtenu à partir du géraniol, est un liquide d'odeur agréable. Eb_{14} = 78-79°. Allophanate P. F. 100° corr.

Par une étude au moyen de l'ozone cet alcool s'est montré être un mélange des deux isomères (I) 10 0/0 et (II) 90 0/0.

(I) CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3

(II) CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CHOH-CH^3

L'éther chlorhydrique du méthylhepténol n'a pas donné lieu à la formation d'un organo-magnésien.

HI bouillant à point fixe, agissant à basse température sur le méthylhepténol, transforme ce dernier en oxyde de méthylheptène.

HBr bouillant à point fixe ne donne à l'ébullition que de faibles quantités d'éther bromhydrique.

PBr^3, en solution dans CCl^4, donne avec le méthylhepténol l'éther bromhydrique correspondant, Eb_{17} = 75-77° ; D_4^{17} = 1.146, R[t] 40 0/0.

Ce dérivé est un mélange des deux formes (III) 20 0/0 et (IV) 80 0/0 :

(III) $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CHBr-CH^3$

(IV) $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CHBr-CH^3$

Dans l'action de PBr^3 il y a donc eu déplacement partiel de la double liaison.

Ce derivé bromé donne aisément un composé organomagnésien. Ce dernier, par action de l'oxyde d'éthylène, conduit à un complexe magnésien, qui, par chauffage, après élimination partielle de l'éther, donne lieu à une vive réaction correspondant à une transposition moléculaire ; après décomposition par l'eau glacée et l'acide acétique, les auteurs ont obtenu le rhodinol inactif bouillant à 115-117° sous 15 m/m. Liquide d'odeur rosée. Allophanate P. F. 106° corr.

De même CH^2Cl-CH^2OMgBr agissant sur le bromure de méthylbepténylmagnésium donne, après chauffage, le rhodinol inactif $Eb_{15} = 115-117°$. Allophanate P. F. 106° corr.

Le corps obtenu est un mélange des 2 formes (V) 20 0/0 et (VI) 80 0/0.

(V) $CH^2=C(CH^3)-CH^2-CH^2-CH^2-CH(CH^2)-CH^2-CH^2OH$

(VI) $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2-CH^2OH$

Les auteurs avaient déjà effectué ces recherches lorsqu'ils ont eu connaissance du brevet allemand pris par Taub, Wingler et Schulemann, réalisant la synthèse du rhodinol inactif par action du bromure de méthylhepténylmagnésium sur l'oxyde d'éthylène. Ils ont répété l'expérience décrite dans l'extrait du *Ch. Centrab.*, 1926, t. I, p. 3635, et ils ont constaté — comme il y avait lieu de le prévoir — que le mode opératoire du brevet allemand conduisait, non pas au rhodinol, si ce n'est à l'état de traces, mais à la formation de méthylheptène $Eb_{760} = 120-121°$ et de CH^2OH-CH^2Br conformément aux recherches de Blaise.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 25 MAI 1927.

Présidence de M. LE Dr MOITESSIER *président.*

Appareil de laboratoire.

M. BERG présente un appareil de laboratoire destiné à obtenir un courant de gaz constant et déterminé. Il est basé sur l'écoulement

en tube capillaire, mais ce dernier est remplacé par une colonne de sable immobilisé. Le débit de gaz est alors rigoureusement proportionnel à la différence des pressions avant et après la colonne de sable. La courbe de débit étant une droite passant par l'origine, une seule détermination pour un gaz donné suffit, tandis qu'il en faut un grand nombre si l'on emploie un tube capillaire.

Sur la production de fumées par l'union des acides et des bases.

M. Tian communique le résultat de recherches sur la production de fumées par l'union des acides et des bases.

Cette réaction, bien connue, utilisée fréquemment pour rendre visible dans un cours des vapeurs acides ou basiques, peut aussi servir à déceler de très faibles quantités de ces substances, si elle est convenablement appliquée.

Les conditions susceptibles d'augmenter la sensibilité de la réaction sont :

1° Emploi d'un réactif antagoniste volatil de grands poids moléculaire et surtout de grand volume moléculaire. Le réactif devra avoir en outre un indice de réfraction élevé : ces deux conditions conduisent donc à prendre un réactif de *grande réfraction moléculaire* ;

2° La réaction génératrice étant réversible, il faut utiliser un sel relativement peu dissociable, d'où utilité de prendre un réactif « fort ». L'auteur reviendra ultérieurement sur ce sujet et sur la notion intéressante de *produit de volatilité*. Les mêmes considérations conduisent à opérer à basse température (ce qui diminue le produit de volatilité) et à employer le réactif en grand excès ;

3° Si le sel formé est déliquescent dans les conditions de l'expérience, la condensation de la vapeur d'eau sur les particules de fumée augmente leur volume et les rend plus visibles. Dans une atmosphère presque saturée de vapeur d'eau ce phénomène secondaire prend une grande importance, ce qui accroît singulièrement la sensibilité de la réaction.

Des expériences ont été faites en utilisant ces données théoriques. Elles ont montré qu'il est possible de déceler les acides et les bases à des concentrations fort petites.

En employant la pipéridine on caractérise facilement la présence de $1,5.10^{-8}$ molécule-gramme d'HCl par litre de gaz et même $0,6.10^{-8}$ molécule-gramme par litre d'acide trichloracétique. Ces mêmes vapeurs acides recherchées par l'ammoniac ne donneraient de fumées qu'à des concentrations 60 fois plus grandes, cette base étant plus faible que la première et ayant une réfraction moléculaire environ 5 fois moindre. D'autre part, dans une atmosphère presque saturée de vapeur d'eau, la sensibilité de la réaction donnée par la pipéridine est environ centuplée.

La recherche des bases par les acides donne lieu à des vérifications analogues, mais en présence d'une quantité un peu appréciable de vapeur d'eau, les acides forts utilisés comme réactifs, fument d'eux-mêmes, ce qui gêne beaucoup.

La méthode de recherches des électrolytes volatils par produc-

tion de fumée, ainsi perfectionnée est susceptible d'avoir des applications intéressantes.

Appareil tout en pyrex pour la fabrication d'« eau de conductivité » (1).

M. Rimattei présente un dispositif commode utilisant les méthodes classiques de purification de l'eau distillée ordinaire (2) mais ne comportant ni serpentins en étain, ni joints spéciaux.

Son appareil se compose essentiellement de deux ballons en pyrex, l'un d'une contenance de 3 litres, l'autre de 1 litre. Le grand ballon repose sur un fourneau à gaz, le petit sur un trépied et peut être chauffé par un bec Bunsen. Une colonne de Vigreux de 25 cm. surmonte le gros ballon et se continue par un tube recourbé, qui amène dans le deuxième ballon la vapeur d'eau fournie par le premier. Une colonne de Vigreux, de mêmes dimensions que la première, et un deuxième tube recourbé font communiquer le deuxième ballon avec un réfrigérant de Liebig. Le gros ballon porte en outre deux tubes latéraux : à la partie supérieure, un tube entonnoir servant à alimenter le ballon et à régler la pression dans l'appareil; à la partie inférieure, un tube muni d'un bouchon rodé permettant d'extraire les résidus de la distillation. Le petit ballon est muni de deux tubes latéraux analogues fermés par des bouchons rodés. L'appareil entièrement construit en pyrex peut se démonter en plusieurs parties. Tous les raccords sont constitués par des rodages maintenus par des agrafes métalliques ou par des ligatures de ficelle ordinaire.

On met dans le gros ballon deux litres et demi environ d'eau distillée à purifier ($\gamma = 5 \times 10^{-6}$ mhos cm cm²) additionnée de permanganate ou de bichromate acide (SO^4H^2); dans le petit ballon 200 cc. d'eau distillée et 50 cc. d'eau de baryte (solution saturée). On chauffe progressivement et, quand le réfrigérant commence à fournir de l'eau distillée, on recueille dans des vases en verre d'iéna ou en pyrex, après avoir rejeté les premiers 150 cc.

L'opération entière : charge de l'appareil, mise en train, distillation proprement dite, demande une heure et demie. La vitesse normale de distillation est de 750 cc. à l'heure. L'eau préparée dans ces conditions, quand on mesure sa conductivité à l'air libre et à la température de 18°, fournit un nombre compris entre 1,1 et $1{,}2 \times 10^{-6}$ mhos cm cm² et, dans le vide, une valeur inférieure à $0{,}5 \times 10^{-6}$ mhos cm cm². En fractionnant en trois portions à peu près équivalentes l'eau condensée pendant une opération, j'obtiens des échantillons dont la conductivité, à 18° dans l'air, est inférieure à 10^{-6}.

(1) Voir pour les détails : *Revue Médicale de France et des Colonies*, 1927, 4e année; n° 1, p. 8, Marseille.

(2) Hulett. *Zeit Phys. Ch.*, 1896, t. **21**, p. 297; Harry Jonhes et Mackay, 1897, *Zeit. Phys. Ch.*, t. **22**, p. 237; A. Tian, *Ann. Fac. Sciences de Marseille*, 1913, t. **22**, fasc. IV, p. 179; Canals : *Bull.* (4), **t. 32, 30** n° 2, p. 211, et Thèse Paris.

Le fonctionnement de cet appareil est excessivement simple; les chiffres qui s'y rapportent se trouvent dans le numéro précédemment cité de la *Revue Médicale de France et des Colonies*, ainsi que des dispositifs spéciaux pour la mesure des conductivités des électrolytes peu conducteurs.

Assemblée générale

DU JEUDI 19 MAI 1927

1° *Conférence.* — M. Em. VOTOCEK, professeur à l'Ecole polytechnique de Prague, avait bien voulu se rendre à l'invitation de la Société chimique. Il a magistralement exposé l'*Histoire des méthylpentoses et l'état actuel de leur chimie* dans une très belle Conférence qui sera bientôt publiée dans le *Bulletin*.

2° *Banquet.* — Il eut lieu dans les salons du Palais d'Orsay. Cette année encore, les industriels amis de la Société chimique (Etablissements Kuhlmann, Société chimique des Usines du Rhône, Etablissements Poulenc frères, Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, maison de Laire) avaient renouvelé le geste généreux permettant d'inviter de jeunes travailleurs des laboratoires scientifiques et industriels.

Assistaient au banquet : M. le professeur Em. VOTOCEK, de Prague, et Mme VOTOCEKOVA, M. KRNO, conseiller de la Légation de la République tchécoslovaque ; M. COUGET, ancien ministre de France à Prague; M. le professeur TCHITCHIBABINE, M. le professeur EDDY, M. le professeur NEWELL, M. le professeur SEIDELL, M. BINDER, vice-président de la Société de Chimie industrielle; M. COPAUX, président de la Société de Chimie-Physique; M. BRIDEL, président de la Société de Chimie biologique; M. LINDET, président de la Société des Experts chimistes; M. BUÉ, vice-président de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie; M. Jean FAURE, président de la Chambre syndicale des fabricants de produits pharmaceutiques; MM. AGRON, E. ANDRÉ, AGULHON, AUGER, BÉHAL, Mme BÉHAL, M. G. BERTRAND, Mme G. BERTRAND ; MM. CHARPENTIER, CHARAHOT, CHAUDRON, DAMIENS, DELANGE, DELÉPINE, Mme DEMASSIEUX, MM. DUBRISAY, J. DUPONT, DURR, ESTÈVE, FLEURENT, FOURNEAU, Mme FOURNEAU, MM. G. FROSSARD, J. GÉRARD, Mme J. GÉRARD, MM. GRANDJEAN, JAVILLIER, JOLIBOIS, JOURDE, DE KAP-HERR, KLING, Mme KLING, MM. E. DE LAIRE, J. DE LAIRE, F. DE LAIRE, LEBEAU, LE FLOCH, LEMELAND, LEPAPE, Mlle LÉVY, MM. MACHEBŒUF, MARIE, MARQUIS, MARSCHALK, MAY, MÉKER, Mlle MONTAGNE, M. Ch. MOUREU, Mme Ch. MOUREU, MM. ŒCHSLIN, PALFRAY, J. PERRIN, C. POULENC, Mme RAMART, MM. SACK, SALMON-LEGAGNEUR, DE SAINT-RAT, SOMMELET, Mme SOMMELET, MM. THÉPÉNIER, THESMAR, TIFFENEAU, Mme TIFFENEAU, M. G. URBAIN, Mme G. URBAIN, MM. WAHL, WEYMANN..

Les discours suivauts ont été prononcés :

Discours de M. G. URBAIN, président de la Société chimique de France :

Monsieur le Ministre,
Mesdames, Messieurs,
Mes chers Collègues,

Vous avez pu remarquer que l'ordonnance d'un banquet obéit à des lois au moius aussi rigoureuses que les meilleures de nos lois naturelles.

Songez aux sanctions dont serait menacé le maître-queux qui, s'écartant d'un déterminisme précis, se risquerait à servir le rôti avant le potage. Et qu'arriverait-il à un Président si, entre le dessert et le champagne, il négligeait de servir — si j'ose dire — le régal d'un discours? Je puis poser la question, mais ne saurais y répondre faute de données expérimentales. Je puis du moins affirmer qu'un discours présidentiel obéit, lui aussi, à des lois immuables. C'est là un écueil pour celui qui le prononce, et souvent aussi pour celui qui l'écoute.

Dès lors, sachant que je puis compter sur votre bienveillance, je ne vous dirai rien qui puisse justifier un terme aussi pompeux. Et si je me risque à retenir quelque temps votre attention, ce sera seulement pour remercier nos hôtes. et pour leur exprimer les sentiments de sympathie dont sont, collectivement, animés à leur égard les membres de la Société chimique.

Mesdames, Messieurs,

Vous avez entendu, cet après-midi, et apprécié à sa haute valeur, la belle conférence de M. le professeur VOTOCEK, de Prague. En acceptant notre invitation, il nous a fait un grand honneur, et un véritable sacrifice, car Prague est encore bien loin de Paris. Notre accueil amical est un hommage dû à son remarquable talent. Il est dû aussi à la profonde sympathie que nous inspirent sa personne et son pays.

La présence de son Excellence M. Ivan KRNO, Conseiller de la Légation Tchécoslovaque, qui représente ici son Gouvernement, rehausse particulièrement l'éclat de notre petite fête et en fait une véritable manifestation d'amitié tchéco-française.

Monsieur le Conseiller,

La Société chimique de France est heureuse et très fière de vous recevoir. Elle sait tout le prix et toute la signification de votre présence parmi nous, et elle vous prie de vouloir bien transmettre à votre Gouvernement l'expression de sa gratitude pour l'honneur qu'il nous a fait et pour la sympathie qu'il nous a spontanément témoigné.

Son Président, qu'elle délégua l'an dernier à Prague, pour la représenter aux fêtes organisées par la Société chimique de Tchécoslovaquie à l'occasion de son Exposition d'appareils et de son

Cinquantenaire, ne peut se rappeler sans émotion l'accueil chaleureux qu'il a reçu de ses collègues, et du souci qu'a pris le Gouvernement tchécoslovaque d'agrémenter son séjour dans cette ville admirable où chaque monument est une œuvre d'art qui témoigne d'une des plus belles et des plus anciennes civilisations européennes.

Il a pu constater l'effort qui se fait en Tchécoslovaquie dans toutes les branches le l'activité humaine et plus particulièrement dans celles qui font le plus pur renom des nations : les sciences et les arts. Il a vu à quel point ces efforts sont encouragés par les pouvoirs publics; il a conservé de tant de visions admirables un souveuir ineffaçable.

Depuis toujours, les Tchèques et les Français font commerce d'amitié. Mais, à cet égard, leurs positions respectives ne sont pas symétriques. Les Tchèques aiment la France. Leurs intellectuels la connaissent bien et parlent couramment notre langue. Les Français aiment la Tchécoslovaquie, mais ils sont casaniers et ne la connaissent guère. Il serait probablement scabreux de compter ceux des Français qui ici parlent le tchèque, aussi couramment que M. Votocek parle le français.

Le savant professeur Bohuslav Brauner, qui m'honore d'une amitié vieille de trente ans, m'écrivait récemment qu'ayant voulu se rendre compte de l'idée que se faisaient mes compatriotes de la vie des Tchèques il avait entrepris la lecture de la *Vie de Bohème*... de Murger ! Naturellement il a été un peu déçu, et il m'a décrit sa stupeur avec infiniment d'esprit. Un peu penaud, je lui ai conseillé de ne pas prendre au sérieux ce que l'on pouvait dire en Bohême de la vie parisienne. Mais je ne cherchais qu'à dissimuler une évidente défaite, car il était clair que mon ami Brauner savait exactement à quoi s'en tenir sur tout cela, et qu'il n'avait eu d'autre but que de souligner malicieusement l'ignorance trop générale des Français relativement aux choses de son pays.

Vous voyez, Monsieur le Ministre, que la leçon n'a pas été perdue, et qu'elle porte aujourd'hui ses fruits, puisque je n'ai pas laissé passer l'occasion d'engager mes compatriotes à mieux connaître votre noble nation, pour la mieux aimer.

Monsieur le Professeur Votocek,

Vous avez été, à diverses reprises, l'hôte de notre Société, et vous savez déjà combien vous y êtes apprécié. Depuis longtemps, les plus anciens d'entre nous sont vos amis personnels. Les plus jeunes peuvent aujourd'hui se vanter de cet avantage.

Tous vous sont reconnaissants de les avoir instruits dans cette partie de la science chimique que vous avez si longtemps cultivée, qui est désormais votre fief personnel, et où les corps ont des noms savoureux qui laissent aux lèvres un léger goût de miel.

Chercheur heureux et brillant professeur, vous avez à nos yeux un mérite de plus, car vous avez exposé votre magnifique Conférence en un français d'une élégance rare, même pour un Français. C'est que vous avez cultivé cette langue à Mulhouse, alors que vous étiez étudiant dans sa célèbre école de Chimie, à une époque

où il y avait quelque mérite à employer cette langue exclusivement. Votre double et parfaite culture fait de vous un homme exceptionnel.

Figurez-vous que j'ai à Prague une police secrète — que vous connaissez d'ailleurs fort bien — qui m'a depuis longtemps appris que vous n'excellez pas seulement dans les sciences, mais encore dans les arts. Ainsi vous démentez par votre exemple cette absurde légende littéraire qui présente le chimiste comme le type de l'intellectuel à culture bornée.

De cela encore nous vous savons gré. Mais ce qui, dans les circonstances présentes, nous touche peut-être le plus, c'est que Mme VOTOCEKOVA vous ait accompagné, et rehausse de sa présence l'éclat de notre fête.

Madame,

Nous sommes très heureux que vous ayez eu l'amabilité d'accepter notre invitation. Votre présence nous est particulièrement précieuse parce qu'elle est un élément de charme auquel nous sommes on ne peut plus sensibles. Alors que M. VOTOCEK est le héros de cette fête, il convenait que vous en fussiez l'héroïne, car lorsqu'un savant atteint la renommée, c'est toujours au dévouement de sa femme qu'il le doit. Nos sociétaires, grâce à vous, madame, garderont la plus haute idée de la femme tchèque que vous personnifiez si dignement.

Mesdames, Messieurs,

J'ai connu une époque un peu terne où le banquet annuel de la Société chimique réunissait seulement des habits noirs. C'était sans grâce. Rien n'est plus laid qu'un habit noir. Applaudissons au changement — que dis-je, au progrès — qui fait s'épanouir aujourd'hui tant — mais encore trop peu — de toilettes claires autour de ces tables.

Mesdames,

Je vous remercie toutes d'être venues. Je ne dirai pas que vous embellissez notre réunion, mais que vous en faites toute la beauté.

Je tiendrais le temps de ma présidence pour mémorable, si l'on en pouvait dater cette tradition féminine, désirable et charmante.

Je remercie également tous nos hôtes étrangers parmi lesquels se trouvent des savants d'un très grand renom.

Les Etats-Unis sont très brillamment représentés par M. le professeur WALTEN H. EDDY, de la Columbia University de New-York; par M. le professeur LYMAN C. NESSELL, de l'université de Boston, et par M. le professeur SEIDELL.

M. le professeur TCHITCHIBABINE, universellement connu, représente la Russie.

Le Canada, la Chine, l'Espagne, le Japon, la Pologne, la Serbie sont également représentés. La notoriété de ces hôtes, leur nombre

et la variété des nations qu'ils représentent font à la Société chimique de France le plus grand honneur.

Je les prie tous d'agréer mes biens vifs remerciements. Je remercie M. COUGET, qui représenta si longtemps la France à Prague, d'avoir accepté notre invitation.

Nous avions invité M. le professeur Swarts de Gand qui a tant de titres à notre admiration et à notre amitié. Il a été malheureusement retenu à Gand par les devoirs de sa charge, et nous en a exprimé ses regrets dans une lettre toute vibrante de cordialité.

Nous avons la très grande joie de saluer ici M. le professeur Jean PERRIN qui est une lumière de la Science contemporaine et dont le mérite a reçu récemment la consécration du Prix Nobel.

Tu ne saurais savoir, mon cher Jean, combien je suis heureux d'avoir à t'adresser, au nom des chimistes français, mes fraternelles félicitations pour la distinction si méritée que t'ont valu tes travaux et ta lumineuse intelligence. Bien d'autres l'ont fait publiquement avant moi, mais je suis bien sûr que nul ne l'a pu faire dans les termes qu'autorise notre vieille et solide affection.

Il y a déjà quelques années, plusieurs industriels français, membres de notre Société, MM. FROSSARD, Administrateur délégué des Etablissements Kuhlmann; THESMAR, Directeur général de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis; GRILLET, Directeur général des Usines du Rhône; Camille POULENC, Administrateur délégué des Etablissements Poulenc frères; Edgar DE LAIRE, Directeur des Fabriques de Laire, eurent l'idée de nous fournir les moyens d'inviter à notre banquet de jeunes chimistes qui n'ont pas encore pu parer aux difficultés de la vie chère. Depuis, ce geste joli et généreux s'est renouvelé d'année en année. Je prie ces messieurs de vouloir bien agréer l'expression de notre gratitude.

Mesdames, Messieurs, je lève mon verre en l'honneur de Mme Votocekova et de tous nos hôtes.

Discours de M. Emile VOTOCEK, professeur à l'Ecole polytechnique de Prague :

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

Il est de coutume, dans cette Société, que ceux qui ont été conférenciers à votre réunion d'avant Pentecôte, reprennent la parole, le soir, dans un milieu moins austère, au banquet par lequel se termine la journée. La chose est facile pour qui peut parler sa langue maternelle, celle dans laquelle il a été élevé et qu'il manie constamment. Si, par dessus le marché, l'orateur est Français, il peut donner libre cours à son éloquence, propre à la race latine, car il est infailliblement guidé par le génie de la langue.

Les choses sont un peu moins aisées pour nous autres, je ne dis pas étrangers, car l'accueil extrêmement aimable et cordial qui, au sein de votre Société, est réservé à vos invités, leur fait complète-

ment oublier le milieu, au point de se croire parmi les leurs. Je dirai donc : pour vos amis hors de France.

Nous autres Tchèques, nous avons toujours dirigé vers votre pays des regards d'admiration. La France, c'était pour nous la grande semeuse d'idées de justice, d'équité, de liberté ; c'était le phare élevé dont les brillants rayons se répandaient par le monde entier pour éclairer, pour guider les nations.

A ces sentiments d'admiration, d'attachement, d'amour, vint s'ajouter, pendant la Grande Guerre et après elle, un sentiment de profonde reconnaissance de tout ce que votre admirable pays a fait pour la libération des nations opprimées. Si ma patrie tchécoslovaque a pu regagner sa liberté d'autrefois, celle qu'elle avait perdue il y a 300 ans, c'est grâce aux innombrables héros qu'a produits la France dans la défense du Droit.

Depuis longtemps, des relations intellectuelles entre nos deux pays existaient, mais elles se manifestaient surtout dans le domaine des Lettres et des Arts. Sur le terrain des Sciences, c'est seulement au cours des années dernières qu'elles se sont intensifiées, à la joie sincère des savants tchécoslovaques. Dans la Chimie française notamment, nous sommes fiers de compter beaucoup d'amis dévoués, s'intéressant à la jeune Chimie tchèque, à ses soucis et à ses espoirs.

Les brillantes Conférences que plusieurs sommités de la Chimie française, je rappelle M. Sabatier, M. Moureu, M. Urbain, M. Matignon, nous ont faites à Prague, soit à l'Ecole polytechnique, soit à l'Université, sont toujours présentes à notre esprit. Elles ont puissamment contribué à resserrer les liens d'amitié unissant le monde savant de nos deux pays. Et déjà une nouvelle occasion se dessine à l'horizon pour manifester les rapports de cordialité entre nos deux Sociétés chimiques, la française et la tchécoslovaque. J'entends les fêtes commémoratives de votre grand compatriote Marcelin Berthelot, auxquelles les chimistes tchécoslovaques apportent leurs sympathies les plus ardentes et leurs vœux les plus sincères.

Pénétré de ces vœux, je me permets de lever mon verre à l'essor merveilleux de la Chimie française, à la prospérité du puissant organisme qui la représente si dignement : la Société chimique de France, à la santé de son distingué Président, M. Urbain, ainsi qu'à celle de tous les membres ici présents.

Des allocutions ont été prononcées par MM. Gayon, J. Perrin, Lindet, Couget, Krno, C. Poulenc.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — Méthode d'analyse physico-chimique par ébullition des solutions saturées; par **MM. E. CORNEC** et **P. KLUG.**

(28.5.1927.)

La méthode a pour but de reconnaître comment se comportent deux sels, en présence d'eau, aux températures les plus élevées que l'on puisse atteindre sous la pression atmosphérique ; de voir, en particulier, s'il se forme un sel double ou une série de cristaux mixtes.

Nous exposerons le principe de la méthode sur un premier exemple ; nons indiquerons ensuite les résultats obtenus pour cinq autres couples de sels et pour terminer nous donnerons quelques indications techniques et discuterons la valeur de la méthode.

Chlorure de sodium. Chlorure de potassium. — Prenons un mélange des deux sels de composition connue ; par exemple 60 gr. de chlorure de sodium et 40 gr. de chlorure de potassium. Ajoutons de l'eau pour dissoudre le tout et chauffons la solution. L'ébullition sous la pression normale commence à une température supérieure à 100° et d'autant plus élevée que l'on a employé moins d'eau. L'ébullition continuant on laisse l'eau s'évaporer, la solution se concentre, la température d'ébullition s'élève. Il arrive un moment où la solution devient saturée, des cristaux apparaissent. Pour le mélange considéré on observe l'ébullition en présence d'une petite quantité de sel à 110°,5. Nous appellerons cette température : *température de sel.*

Si l'on prolonge l'ébullition, l'évaporation continue, la concentration du sel qui n'est pas à saturation augmente, la température d'ébullition s'élève lentement. Avec un dispositif permettant de travailler en présence d'une quantité notable de sel il est souvent possible d'atteindre la précipitation du deuxième sel. Dès que la solution bouillante est en présence de deux phases solides, la température reste constante. Dans le cas considéré elle se fixe à 112°.

On prépare des mélanges des deux sels en proportions variables, pour chaque mélange on détermine la température de sel. On construit une courbe en portant la composition en abscisse et la température de sel en ordonnée.

La courbe (*fig.* 1) est formée de deux branches ; l'une correspond au chlorure de sodium, l'autre au chlorure de potassium (on voit que le premier sel qui précipitait à l'ébullition, dans l'expérience indiquée plus haut, était le chlorure de sodium).

La température de sel est de 108°,7 pour le chlorure de sodium, elle s'élève par addition de chlorure de potassium ; de même la température de sel est de 108°,5 pour le chlorure de potassium et elle s'élève par addition de chlorure de sodium.

L'intersection des deux branches de la courbe montre que la solution saturée des deux sels bout à 112° et qu'elle renferme en

poids 41,5 de chlorure de sodium pour 58,5 de chlorure de potassium.

Le point représentatif de la composition d'une solution bouillante se déplace d'abord de bas en haut suivant une parallèle à l'axe des températures (ébullition en absence de sel) puis suivant une branche de la courbe dans le seus des températures croissantes (ébullition en présence d'un sel); lorsqu'il a atteint le point d'intersection des

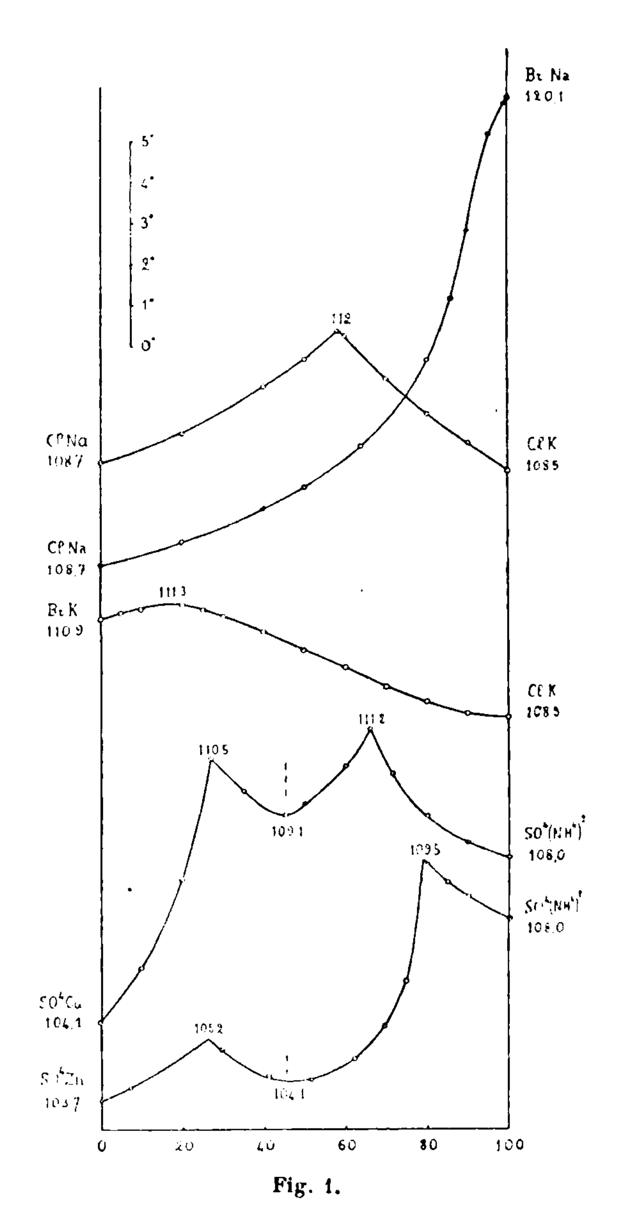


Fig. 1.

deux branches il reste immobile en ce point (ébullition en présence de deux sels) tant qu'il reste du liquide. Ce point est un point sec ou point de fin de cristallisation.

Nitrate de sodium. Nitrate de potassium. — Les deux nitrates sont très solubles à chaud, les températures d'ébullition de leurs solutions saturées sont élevées : 115°,2 pour le nitrate de potassium seul, 119°,8 pour le nitrate de sodium seul. La solubilité de chaque nitrate étant augmentée par dissolution de l'autre, nous nous attendions à des élévations notables de la température de sel; elles ont été remarquablement grandes.

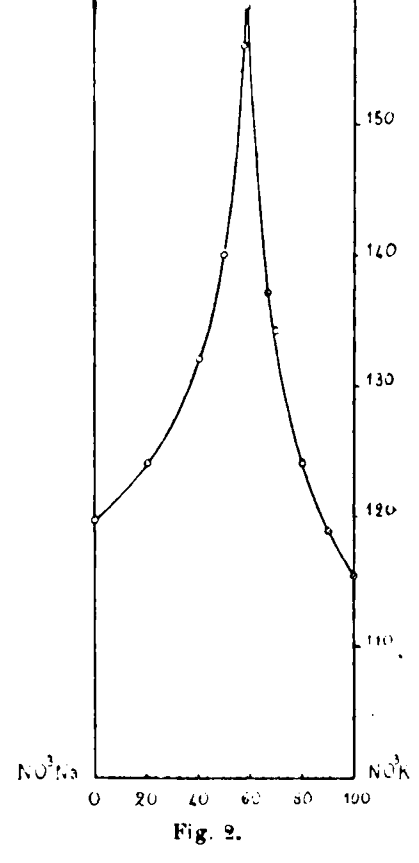


Fig. 2.

Comme dans le cas précédent, la courbe (*fig.* 2) est formée de deux branches dont l'intersection montre que la solution saturée de deux phases solides renferme en poids, 41 de nitrate de sodium pour 59 de nitrate de potassium ; elle bout à 159°.

Chlorure de sodium. Bromure de sodium. — Rappelons que le bromure de sodium cristallise de ses solutions aqueuses à l'état de dihydrate pour les températures comprises entre — 24° et + 51°,7

et à l'état anhydre au-dessus de cette dernière température.

La courbe composition-température de sel (*fig.* 1) est formée d'une seule branche qui s'étend de 108°,7, température d'ébullition de la solution saturée de chlorure de sodium à 120°,1, température d'ébullition de la solution saturée de bromure de sodium. Elle montre que le chlorure de sodium et le bromure de sodium donnent une série continue de cristaux mixtes aux températures d'ébullition.

A notre connaissance il n'a jamais été signalé, pour aucune température, de cristaux mixtes entre les formes anhydres du chlorure de sodium et du bromure de sodium.

Au cours de la distillation la température s'élève nécessairement. donc le point représentatif de la solution, qui se déplace sur la courbe, se dirige du côté du bromure de sodium. Par suite le rapport du chlorure au bromure est toujours plus grand dans les cristaux mixtes que dans la solution où ils se forment.

Chlorure de potassium. Bromure de potassium. — Les solutions saturées d'un seul sel bouillent respectivement à 110°,9 (bromure de potassium) et 108°,5 (chlorure de potassium). La courbe des temratures de sel est continue; il se forme donc dans les solutions bouillantes une série continue de cristaux mixtes.

La courbe présente un maximum de température (111°,3) pour le rapport pondéral: 17 chlorure, 83 bromure. Pour les solutions situées à droite du maximum, le rapport du chlorure au bromure est toujours plus grand dans les cristaux mixtes que dans les solutions qui leur donnent naissance. Pour les solutions situées à gauche c'est l'inverse. Pour la solution correspondant au maximum le rapport du chlorure au bromure est le même dans la solution et dans les cristaux mixtes; la solution se comporte à l'ébullition comme la solution d'un corps pur, la température d'ébullition en présence de solide est constante.

En étudiant la solubilité des deux sels à 25°, M. Amadori et G. Pampanini (1) ont trouvé une solution pour laquelle le rapport du chlorure au bromure est le même dans la solution et dans les cristaux. Cette limite de fractionnement correspond au rapport pondéral: 29 chlorure, 71 bromure. Par fusion des sels les mêmes auteurs (2) ont obtenu un liquidus présentant un minimum très aplati

Il y a donc, très probablement, à toute température (3) miscibilité complète et existence d'un mélange indédoublable dont la composition varie naturellement avec la température.

Sulfate de cuivre. Sulfate d'ammonium. — La courbe obtenue avec les mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate d'ammonium est formée de trois branches; elle met en évidence deux variations discontinues dans la nature de la phase solide. Le sulfate de cuivre et le sulfate d'ammonium peuvent donner un sel double aux températures d'ébullition. La branche intermédiaire relative au sel double présente un minimum de température (109°,1) dont l'abscisse

(1) M. Amadori et G. Pampanini, *Atti R. Ac. Lincei* (2), 1911, t. **20**, p. 475.
(2) M. Amadori et G. Pampanini, *Atti R. Ac. Lincei* (2), 1911, t. **20**, p. 572.
(3) Au cours d'un travail interrompu, l'existence du mélange indédoublable a été constatée (Klausner) à 14° pour la composition 27 chlorure, 73 bromure.

correspond sensiblement à la composition pondérale : 55 de sulfate de cuivre, 45 de sulfate d'ammonium, soit une molécule de sulfate de cuivre pour une molécule de sulfate d'ammonium. Le sel double qui se forme renferme donc les sels simples dans ce rapport. L'ébullition de la solution correspondante se produit à température constante en présence du sel double. (Dans le cas général il y a trois constituants indépendants ; dans le cas présent, comme dans le cas d'un sel simple, il n'y en a que deux.)

Etard (4) a signalé pour le sulfate de cuivre un point de transition à 106° entre le pentahydrate et le trihydrate. S'il en est ainsi la branche relative au sulfate de cuivre qui s'étend de 104°,1 à 110°,5 doit comprendre deux parties : suivant l'une (températures les moins élevées) la phase solide est le pentahydrate, suivant l'autre (températures les plus élevées) on a le trihydrate. Au point de rencontre des deux parties on aurait une solution bouillante en équilibre avec les deux hydrates et la température serait inférieure à 106°. Il nous a été impossible de trouver un tel point, mais en revanche, en effectuant l'analyse thermique d'un mélange d'eau et de sulfate de cuivre, nous avons observé un palier montrant que le point de transition des deux formes est à 95°, température bien inférieure à la température d'ébullition de la solution saturée. Par suite, la branche de sulfate de cuivre tout entière correspond au trihydrate.

Le sel double $SO^4Cu,SO^4(NH^4)^2,6H^2O$ est bien connu et on l'obtient aisément au voisinage de la température ordinaire ; le sel double, qui cristallise dans les solutions bouillantes, renferme aussi, comme nous l'avons vu plus haut, une molécule de sulfate de cuivre pour une molécule de sulfate d'ammonium, mais il s'agit d'un hydrate renfermant moins de $6H^2O$. En effet l'analyse thermique d'un mélange d'eau et de sel double montre qu'il y a un point de transition à 105° (température inférieure à la température d'ébullition de la solution saturée).

En chauffant lentement l'hexahydrate dans un courant d'air saturé de vapeur d'eau, à la température du laboratoire, nous avons constaté que le départ d'eau se faisait en deux périodes ; entre 75 et 100° le poids du sel restait constant et correspondait à un dihydrate.

Sulfate de zinc. Sulfate d'ammonium. — La solution saturée de sulfate d'ammonium bout à 108°, et celle saturée de sulfate de zinc à 103°,7 (on sait qu'au-dessus de 70° le sulfate de zinc cristallise de ses solutions à l'état de monohydrate).

La courbe des températures de sel des mélanges est formée de trois branches ; les deux sels simples peuvent donc donner un sel double aux températures d'ébullition. La composition du sel double est donnée par l'abscisse du minimum de température (104°,1) ; le sel renferme une molécule de sulfate de zinc pour une molécule de sulfate d'ammonium.

Il paraît bien identique à l'hexahydrate qui cristallise à la température ordinaire, car les courbes de refroidissement des mélanges d'eau et de sel double ne présentent pas de palier, et, par déshydra-

(4) ETARD, *Ann. Phys. Chim.* (7), 1894, t. 2, p. 554.

tation, on passe directement de l'hexahydrate au sel anhydre.

Technique. — La détermination de la température de sel par la simple observation de la température à laquelle les cristaux apparaissent dans la solution bouillante fournit en général des nombres trop élevés ; cela tient aux retards de cristallisation qui font que la solution bouillante est nettement sursaturée avant l'apparition des cristaux. Dans certains cas les valeurs ainsi obtenues sont absolument inacceptables.

Nous avons été conduits à suivre la variation de la température pendant l'évaporation lente de la solution bouillante chauffée régulièrement. En général la température baisse, nettement et lentement, après l'apparition des cristaux ; elle reprend ensuite son ascension lente. La température de sel est déterminée graphiquement sur la courbe température-temps.

Il y a souvent avantage à pousser l'évaporation aussi loin que possible pour déterminer les paliers de température correspondant à des équilibres de la solution bouillante avec deux phases solides (cristallisation de deux sels ou dissolution d'un sel et cristallisation d'un autre). En général on passe encore par des solutions sursaturées.

Le tube contenant la solution à étudier est placé dans un thermostat dont la température est supérieure d'une dizaine de degrés à la température de sel à mesurer. Le thermostat est à ébullition de tétrachloréthane (Eb. = 144°) ; en réglant la pression (dépression ou surpression) on règle aisément la température du thermostat depuis 100° jusqu'à 170°. Le bouchon fermant le tube laisse passer un thermomètre divisé en dixièmes de degrés, un agitateur, et un tube pour permettre le départ de la vapeur d'eau. L'agitateur, animé d'un mouvement rapide de rotation maintient les cristaux en suspension dans la solution ; le frottement de l'extrémité de l'agitateur sur le fond du tube permet d'obtenir une ébullition régulière, même en présence d'une quantité notable de sels.

Soit t_1 la température de sel repérée (après correction d'émergence) par rapport au thermomètre employé dans une expérience où Δ_1 est la différence entre la température du thermostat et la température de sel et où la pression atmosphérique est p_1.

A la même pression p_1 on fait bouillir de l'eau dans le même appareil muni du même thermomètre et on règle le thermostat pour que sa température excède la température d'ébullition de l'eau de Δ_1 ; le thermomètre indique (après correction d'émergence) une température t_0.

Pour une pression atmosphérique p_1 la température de sel excède la température de l'eau de $t_1 - t_0$. Cette différence variant peu pour une faible variation de la pression atmosphérique, la température de sel pour la pression normale est prise égale à $100° + t_1 - t_0$.

L'emploi d'un graphique établi, pour chaque thermomètre, après étude de l'ébullition de l'eau dans l'appareil, donne $100° - t_0$ en fonction de Δ_1 et de p_1 et dispense de faire chaque fois l'expérience avec l'eau, comme il est indiqué plus haut.

Pour diminuer la durée des expériences on charge l'appareil, non pas avec une solution, mais avec un mélange de sels et d'eau et

l'on ajoute, s'il y a lieu, de l'eau pendant la première partie de la chauffe pour obtenir la dissolution complète avant ébullition. Dans le cas d'un seul sel (sel simple ou sel double à solubilité congruente) il n'est pas nécessaire d'effectuer la dissolution complète, mais si l'on opère ainsi on constate souvent que l'ébullition en présence de l'excès de sel commence à une température trop faible, montrant que la solution n'est pas saturée ; la température d'ébullition s'élève lentement, puis se fixe lorsque la saturation est atteinte.

Discussion. — Les quelques exemples étudiés montrent les services que peut rendre la méthode. Elle permet de reconnaître l'absence de combinaison entre deux sels, la formation d'un sel double, une série continue de cristaux mixtes. Les conclusions auxquelles on aboutit sont d'autant plus intéressantes qu'elles se rapportent à des températures pour lesquelles on ne trouve, très généralement, aucune indication.

Il importe de ne pas dissimuler les incertitudes qui peuvent subsister. Par exemple, la courbe que nous avons obtenue dans le cas : nitrate de sodium, nitrate de potassium, montre que ces deux sels ne donnent pas de sel double, mais chaque branche de la courbe peut correspondre aussi bien à une série de cristaux mixtes qu'à un nitrate pur. Dans ce cas, comme dans les cas analogues, on peut obtenir quelques indications par l'étude des courbes de chauffe d'expériences très poussées, mais ces indications sont assez suspectes, car il n'est pas prouvé que la composition moyenne de l'ensemble des cristaux mixtes se confonde, à un moment quelconque, avec la composition des cristaux mixtes en équilibre avec la solution bouillante.

On remarquera que l'incertitude concernant la pureté des phases solides existe également lorsque l'on détermine à une température quelconque, l'isotherme de solubilité de deux sels en présence d'eau. Il n'est possible de la lever que par l'analyse indirecte des phases solides (méthode des restes) dont la précision diminue rapidement à mesure que la température s'élève au-dessus de la température ordinaire.

Les diagrammes composition-température de sel relatifs aux différents cas : non combinaison, cristaux mixtes, combinaison et les diagrammes de solidification commençante, des alliages binaires, relatifs aux mêmes cas, sont analogues. Les maxima des uns correspondent aux minima des autres. On raisonne d'une manière analogue sur les uns et les autres sans perdre de vue que les derniers se rapportent à des systèmes du second ordre et les premiers à des systèmes du troisième ordre.

Résumé. — La détermination des températures d'ébullition des solutions saturées, renfermant deux sels en proportions variables, permet de tracer des diagrammes qui mettent en évidence la manière dont se comportent ces sels en solutions bouillantes.

Le chlorure de sodium et le chlorure de potassium, le nitrate de sodium et le nitrate de potassium ne donnent pas de combinaison. Le chlorure de sodium et le bromure de sodium ainsi que le chlorure de potassium et le bromure de potassium donnent une série continue de cristaux mixtes ; dans le second cas il y a un mélange

Données numériques.

Chlorure de sodium — Chlorure de potassium.

0/0 de ClK	0	20	40	50	58	60	70	80	90	100
t^o	108,7	109,4	110,5	111,2	111,9	111,8	110,7	109,9	109,1	108,5

Chlorure de sodium — Bromure de sodium.

0/0 de BrNa	0	20	40	50	63,5	80	86	90	95	99	100
t^o	108,7	109,3	110,1	110,6	111,6	113,7	115,2	116,8	119,2	111,95	120,1

Bromure de potassium — Chlorure de potassium.

0/0 de ClK	0	5	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
t^o	110,9	111,05	111,15	111,25	111,7	110,95	110,6	110,15	109,75	109,25	108,9	108,6	108,5

Sulfate de cuivre — Sulfate d'ammonium.

0/0 de $SO^4(NH^4)^2$	0	7,3	29,5	41	51,5	62	69	74,5	80	85	90	100
t^o	103,7	104,0	104,95	104,3	104,2	104,7	105,5	106,6	109,4	109,0	108,7	108,0

Nitrate de sodium — Nitrate de potassium.

0/0 NO^3K	0	20	40	50	57,5	60	66,5	70	80	90	100
t^o	119,85	124,1	132,1	140,0	156,0	159,0	137,0	134,3	124,2	118,9	116,2

indédoublable à l'ébullition. Le sulfate de cuivre, ainsi que le sulfate de zinc se combinent au sulfate d'ammonium; les sels doubles qui se forment $SO^4Cu,SO^4(NH^4)^2 2H^2O$ et $SO^4Zn,SO^4(NH^4)^2 6H^2O$ sont à solubilité congruente.

(Faculté des Sciences de Strasbourg.)

N° 96. — Etude sur le perchlorate de sodium; par MM. E. CORNEC et J. DICKELY.

(28.5.1927.)

Nous examinerons successivement la solubilité du perchlorate de sodium, la température de transition de ce sel seul et en présence de divers sels, les équilibres en présence de chlorure de sodium, les cycles de séparation du perchlorate de sodium d'avec le chlorure de sodium.

Solubilité du perchlorate de sodium. — Le perchlorate de sodium est connu à l'état du monohydrate et à l'état anhydre. Ce sel est très soluble dans l'eau et sa solubilité a été étudiée par Bilger Carlson (1) et récemment par F. A. Freeth (2) (1924); Varin (3) a fait une mesure isolée (25°).

Nous avons fait des mesures à 0°, 15°, 25°, 38°, 50°, 55°, 75° et 100°. Les solutions saturées étaient évaporées dans des pèse-filtres au bain-marie; on chauffait ensuite à l'étuve à 110°. Le refroidissement avait lieu dans un exsiccateur et les pesées étaient faites en vases fermés.

Dans le tableau I nous avons fait figurer nos déterminations en regard de celles des auteurs précédemment cités. Les solubilités sont exprimées en gr. de sel anhydre pour 100 gr. de solution :

TABLEAU I.

	B. Carlson	Varin	F. A. Freeth	C. et D.
143°	79,04			
100				76,75
75			75,0	75,01
60			74,3	
55				73,94
50,8			73,3	
50	71,29		73,16	73,26
40			70,88	
38				70,38
30			68,71	
25		67,80		67,82
15	61,58		65,51	65,63
0			62,54	62,87

(1) Bilger CARLSON, *Tables annuelles*, t. 1, 1910, p. 379, d'après Klason Festschrift. Stockholm.

(2) F.A. FREETH, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1924, t. 43, p. 478.

(3) VARIN, *Thèse*, Nancy, 1911, p. 62.

En portant les températures en ordonnées et les concentrations en abscisses on obtient une courbe de solubilité dont la partie centrale seule est représentée à grande échelle dans la figure 1 (origine en dehors de la figure). La courbe en traits pleins est formée de deux branches; la branche inférieure correspond à des solutions saturées de perchlorate anhydre. Les deux branches se coupent en un point de transition pour une température voisine de 53°.

On voit que nos mesures sont en bon accord avec les mesures de F. A. Freeth et franchement en désaccord avec celles de

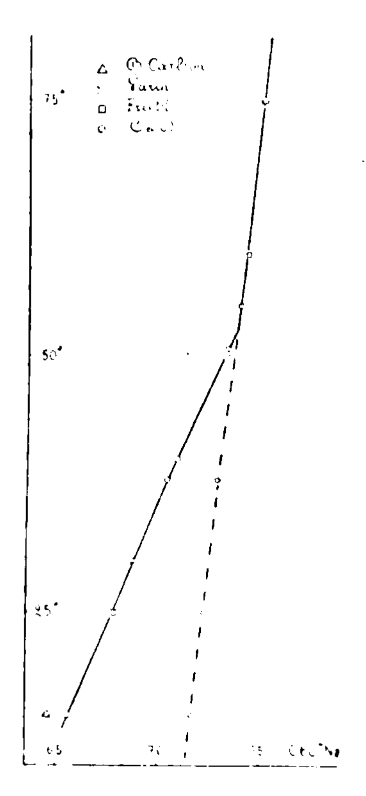


Fig. 1.

B. Carlson. Le point de Varin coïncide exactement avec un de nos points.

Dans le tableau II nous avons rapporté la solubilité à une quantité constante d'eau et à un volume constant de solution. Nous indiquons enfin le nombre de gr. du sel hydraté qui se dissolvent dans 100 gr. d'eau; sous cette forme la solubilité à chaud apparaît considérable, fait qui frappe immédiatement lorsque l'on fait des cristallisations à partir du sel ordinaire (forme hydratée) :

TABLEAU II.

Températures	0°	15°	25°	38°	50°	55°	75°	100°
Gr. de sel anhydre pour 100 gr. d'eau	169	191	211	238	274	284	300	330
Gr. de sel anhydre par litre de solution	»	1091	1142	1206	1281	1298	1318	1330
Gr. de sel hydraté solubles dans 100 gr. d'eau	259	304	350	419	526	558	616	735

Equilibres instables. — Si l'on chauffe une solution saturée de perchlorate anhydre bien au-dessus de la température de transition à 100°, par exemple, on constate, en général, que le perchlorate hydraté ne se forme pas par refroidissement. La solution qui est au contact du perchlorate anhydre est sursaturée par rapport au perchlorate hydraté ; en introduisant un germe de l'hydrate la sursaturation cesse, la cristallisation se propage assez lentement à partir du germe, et, au bout de peu de minutes, la solution semble s'être entièrement solidifiée.

La sursaturation en l'absence de germe est très tenace. Nous avons pu agiter énergiquement des solutions pendant toute une journée à 38° et à 25°, pendant une demi-journée à 15° sans que la sursaturation cesse. Nous en avons profité pour déterminer la solubilité du perchlorate anhydre à ces températures.

	Grammes de sel anhydre pour	
	100 gr. de solution	100 gr. d'eau
38°	72,83	268
25	72,21	260
15	71,68	256

Les points représentatifs des solutions viennent se placer (*fig.* 1) sur une courbe en traits interrompus (équilibres instables) prolongement de la courbe en traits pleins (équilibres stables).

Densités. — Les densités des solutions saturées correspondant, soit à des équilibres stables, soit à des équilibres instables, ont été déterminées :

15°	25°	38°	50°	55°	75°	100°	Phase solide
1,758	1,757	1,757	»	1,756	1,757	1,758	ClO^4Na
1,663	1,683	1,713	1,749	»	»	»	ClO^4Na, H^2O

La courbe densité-température (*fig.* 2, origine en dehors de la figure) est formée de deux branches en traits pleins se coupant à la température de transition. La courbe en traits interrompus correspond aux équilibres instables et elle se place bien dans le prolongement de la branche en trait plein relative aux solutions saturées de perchlorate anhydre.

Il est curieux de constater que la densité de la solution saturée de sel anhydre est presque indépendante de la température dans

tout l'intervalle étudié. Le refroidissement seul tend à produire une contraction de la solution d'où une augmentation de densité, la cristallisation entraîne, au contraire, une diminution de la densité. Les deux phénomènes se produisent en même temps et se com-

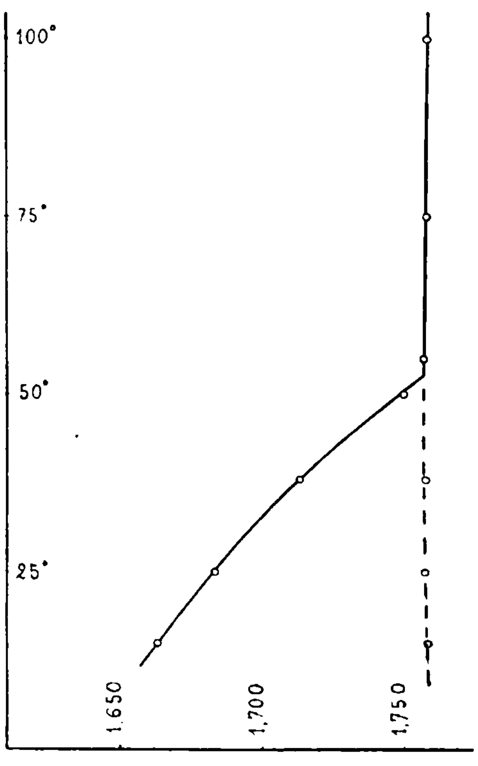


Fig. 2.

pensent d'une manière presque parfaite puisque les valeurs extrêmes de la densité sont 1,758 et 1,756.

Température de transition. — Lorsque l'on chauffe du perchlorate de sodium hydraté, il subit une fusion apparente et donne une masse pâteuse. La courbe de refroidissement de cette masse est régulière si l'on prend la précaution de la malaxer constamment. La courbe présente un palier pour la température de transition.

Le malaxage de la masse est pénible et il devient impossible dès qu'une quantité notable de perchlorate s'est hydraté. On tourne la difficulté en partant de perchlorate hydraté additionné d'une petite quantité d'eau. Dans le cas d'un sel pur, la température du palier est indépendante de la quantité d'eau ajoutée.

Le mélange (environ 10 gr.) était contenu dans un large tube à essai placé dans un tube plus large, de manière à avoir un manchon d'air et le tout était disposé dans un thermostat réglé à

quelques degrés au-dessous de la température de transition. On ensemençait avec des cristaux de perchlorate hydraté pour éviter une surfusion notable. Dans ces conditions, on obtenait de bons paliers; la température restait constante à 2 ou 3 centièmes de degré, pendant au moins 20 minutes. La température de transition, mesurée avec un thermomètre Baudin, et corrigée pour le déplacement de zéro et pour l'émergence, était de 52°,75.

Au début de notre étude, avant d'effectuer les mesures de solubilité, nous avons déterminé le point de transition de divers échantillons de perchlorate commercial et d'un échantillon préparé à partir d'acide perchlorique. Les valeurs obtenues nous avaient surpris, car elles étaient franchement plus élevées que la température de transition donnée par Freeth : 50°.8. Craignant que la température de transition de nos produits ne fut élevée par des impuretés, syncristallisant avec le perchlorate, nous sommes partis d'une grande quantité de perchlorate commercial nettement impur et nous avons fait des cristallisations en éliminant les produits de tête et les produits de queue. Nous avons vu la température de transition s'élever légèrement (de 0°,15) par suite de l'élimination des impuretés ne syncristallisant pas avec le perchlorate, puis rester constante. Toutes les expériences indiquées dans le travail ont été faites avec le produit pur ainsi obtenu.

Si l'on se reporte à la courbe de solubilité (*fig.* 1) on voit que le point représentatif de l'expérience de Freeth, faite à 50°,8 (5), se place bien sur la courbe, mais au-dessous du point de transition; nous pensons que le corps de fond était uniquement du perchlorate hydraté et non, comme l'indique l'auteur, un mélange des deux perchlorates.

Etude optique. — Les cristaux en équilibre avec les solutions saturées ont été examinés au microscope polarisant. Au-dessous de la température de transition on a des lamelles losangiques de perchlorate hydraté, en chauffant au-dessus de cette température on voit apparaître les cristaux prismatiques de perchlorate anhydre et les cristaux de perchlorate hydraté disparaissent lentement. Par refroidissement on assiste au phénomène inverse. On recommence plusieurs fois, en faisant varier la température de plus en plus lentement; on arrive à rapprocher les températures d'apparition et de disparition à un cinquième de degré. (Le dispositif employé sera décrit ultérieurement). La température de transition observée est bien celle trouvée par analyse thermique.

Températures de transition du perchlorate en présence de divers sels. — Si, ayant déterminé par analyse thermique la température de transition sur un mélange de perchlorate et d'eau, on ajoute une petite quantité d'un sel, on constate que la température de transition s'abaisse (ce que l'on détermine est en réalité une température de transition commençante). En ajoutant progressivement le sel, on observe que les abaissements sont d'abord sensiblement proportionnels à la quantité de sel ajouté, puis que la température reste constante pour de nouvelles additions du sel. La constante est obtenue dès l'apparition d'une nouvelle phase solide dans le

système en expérience (on a alors une véritable température de transition).

L'abaissement total a été de 8°, avec le nitrate de sodium, 0°,72 avec le chlorure de sodium, 0°,25 avec le perchlorate de potassium

Ayant atteint la constance de température par addition d'un sel, on peut continuer les expériences en ajoutant progressivement un second sel. On observe que la température de transition s'abaisse encore, puis qu'elle se fixe de nouveau. La constance correspond à l'apparition d'une quatrième phase solide dans le système en expérience.

Dans une première série d'expériences, on a observé, en ajoutant au perchlorate du nitrate de sodium, puis du chlorure de sodium, un abaissement total de 8°,55.

Une seconde série a été conduite de la même manière, mais en ajoutant d'abord du chlorure de sodium, puis, la constance étant atteinte, du nitrate de sodium. L'abaissement total a été de 8°,55.

Dans un cas comme dans l'autre, on aboutit à un système formé d'une solution en équilibre avec quatre phases solides. Si les phases sont identiques dans les deux systèmes, les températures d'équilibre sont identiques; c'est ce que l'on a observé. S'il s'était produit un sel double entre le chlorure de sodium et le nitrate de sodium les phases solides auraient été dans le premier système : ClO^4Na, ClO^4NaH^2O, NO^3Na, sel double et dans le second : ClO^4Na, ClO^4NaH^2O, ClNa, sel double. Les phases solides étant différentes, les températures d'équilibre auraient été différentes et seul un hasard bien improbable pourrait faire qu'elles soient pratiquement égales.

En ajoutant au perchlorate de sodium du nitrate de sodium et du perchlorate de potassium, l'abaissement total a été de 8°,15. Par addition de chlorure de sodium et de perchlorate de potassium, l'abaissement total a été de 0°,92. Dans tous les cas l'abaissement est indépendant de l'ordre d'addition des sels; il n'y a donc aucune indication de formation de sel double, ni de sel simple, par double décomposition.

Enfin, en ajoutant au perchlorate de sodium les trois sels : Nitrate de sodium, chlorure de sodium, perchlorate de potassium, on peut atteindre, par six chemins différents, un même point de transition; l'abaissement total est de 8°,75 et la phase liquide est en équilibre avec cinq phases solides.

Le choix des sels ajoutés au perchlorate de sodium a été motivé par l'existence simultanée de : nitrate, chlorure, perchlorate, sodium et potassium dans certains minerais chiliens. La connaissance des températures de transition est précieuse pour l'étude des systèmes complexes où ces corps interviennent.

Équilibres en présence de chlorure de sodium. — Dans le système ternaire : Eau-chlorure de sodium-perchlorate de sodium il n'intervient ni sel double, ni cristaux mixtes. La surface de cristallisation est représentée en perspective cavalière par la figure 3. On a porté, suivant Ox les concentrations en chlorure de sodium (gr. de sel pour 100 gr. d'eau), suivant Oy les concentrations en perchlorate de sodium et suivant Ot la température.

La surface de cristallisation comprend trois nappes très inégales. La grande nappe EHGFD correspond aux solutions saturées de chlorure. La nappe HCBG est relative au perchlorate hydraté et la

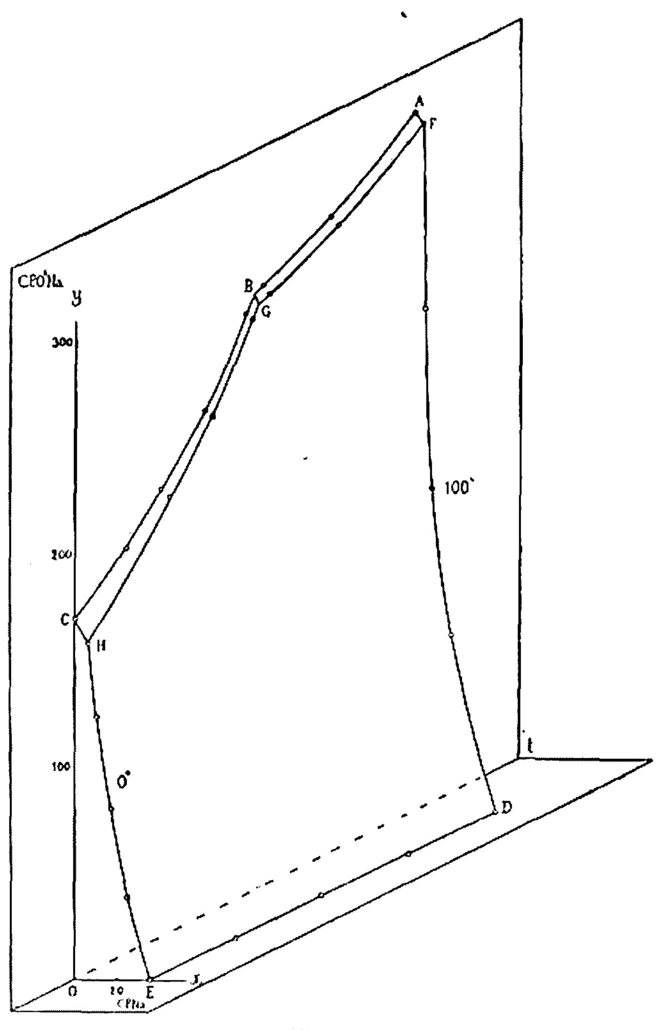


Fig. 3.

nappe GBAF au perchlorate anhydre. (Nous ne considérons que les équilibres stables.)

La ligne ED est la courbe de solubilité du chlorure de sodium seul; la ligne CBA est la courbe de solubilité du perchlorate de sodium seul. Suivant les lignes HG, GF, GB on a des solutions en équilibre avec deux phases solides : ClNa et $ClO^4Na.H^2O$ pour HG; ClNa et ClO^4Na pour GF; ClO^4Na et $ClO^4Na.H^2O$ pour BG.

Le point G est le point de transition du perchlorate de sodium en présence de chlorure de sodium; à ce point correspond une solution en équilibre avec les trois phases solides ClNa, ClO^4Na, ClO^4NaH^2O.

Les courbes CHE et AFD, qui limitent arbitrairement la surface de cristallisation, sont les isothermes de 0° et de 100°. Ces isothermes étant contenues dans des plans parallèles à XOY se trouvent représentées en vraie grandeur.

On remarquera que les droites DA et EC (non figurées) coupent respectivement les branches DF et EH correspondant au chlorure de sodium comme phase solide. Par suite, à 100° comme à 0°, une solution saturée de chlorure de sodium seul précipite, non seulement par addition de perchlorate solide, mais aussi par addition d'une solution saturée de perchlorate à la même température.

Les mesures de solubilité (accompagnées de mesures de densité) ayant servi pour déterminer la surface de cristallisation, sont consignées dans les tableaux suivants :

	Pour 100 de solution		Pour 100 d'eau		
	Perchlorate	Chlorure	Perchlorate	Chlorure	Densité
			Isotherme de 100°.		
A	76,75	0	330,1	0	1,758
F	75,79	0,88	324,9	3,87	1,757
	69,32	1,44	237,1	4,93	1,661
	59,23	3,06	157,1	8,11	1,532
	41,44	8,81	83,3	17,75	1,367
			Isotherme de 0°.		
C	62,87	0	169,4	0	»
H	59,69	2,53	158,0	6,70	»
	52,82	4,37	123,5	10,21	»
	40,65	8,63	80,2	17,15	»
	23,86	15,44	39,3	25,44	»
			Solutions saturées de perchlorate et de chlorure.		
100°	75,79	0,88	324,9	3,87	1,757
75	74,15	0,83	296,7	3,32	1,757
55	73,00	0,78	278,3	2,97	1,755
50	72,46	0,81	271,5	3,03	1,749
38	69,41	1,05	235,0	3,57	1,713
25	66,58	1,37	207,7	4,27	1,683
0	59,69	2,53	158,0	6,70	»

Les courbes (non figurées) que l'on obtient en portant en ordonnées les températures et en abscisses successivement : les concentrations en perchlorate, les concentrations en chlorure et les densités des solutions saturées de perchlorate et de chlorure sont formées de deux branches dont l'intersection donne la température de transition du perchlorate en présence de chlorure de sodium en excès.

On obtient cette température d'une manière plus simple et plus précise par analyse thermique ; on a vu qu'elle est inférieure de 0°,72 à la température de transition du perchlorate seul.

On voit, dans le tableau précédent, que la solubilité (pour 100 d'eau) du chlorure de sodium dans les solutions saturées de perchlorate est faible, quelle que soit la température (à 50° elle n'est que le douzième de la solubilité dans l'eau pure). Cette solubilité passe par un minimum à la température de transition.

On a vérifié par l'examen microscopique qu'il n'intervenait pas, quelle que soit la température, de phases autres que le chlorure et le perchlorate anhydre ou hydraté. Le travail se trouvait facilité du fait que le chlorure seul s'éteignait entre nicols croisés.

Refroidissement des solutions et cycles de séparation. — La figure 4 a été construite en portant, suivant deux axes rectangulaires, les concentrations, pour 100 gr. d'eau, du chlorure et du perchlorate. Pour plus de clarté on a pris une échelle très grande pour le chlorure et l'on a représenté seulement la partie utile du

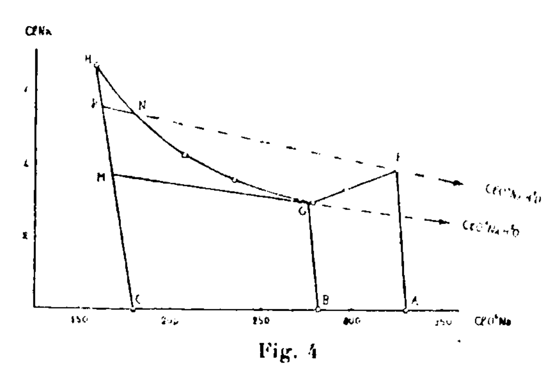


Fig. 4

diagramme. Les notations correspondent aux notations de la figure 3; la ligne FGH représente encore les solutions saturées de perchlorate et de chlorure ; on remarquera le minimum de solubilité du chlorure correspondant au point de transition G. Les branches d'isothermes AF (100°) et CH (0°) qui, en réalité, sont très courtes, ont été assimilées à des droites. La ligne BG sépare les domaines du perchlorate anhydre et du perchlorate hydraté.

I. — La solution F saturée des deux sels à 100° donne par refroidissement un mélange de perchlorate anhydre et de chlorure de sodium. Le point représentatif de la solution restante parcourt la courbe FG et arrive en G à la température de transition. Le mélange salin qui se dépose est pauvre en chlorure (environ 2 0/0).

En ajoutant une quantité convenable d'eau avant le refroidissement, on peut obtenir une cristallisation de l'un des sels seulement. On n'obtient pas du perchlorate mais du chlorure de sodium en quantité environ moitié de celle qui souillait le perchlorate dans le cas précédent.

Il est possible de séparer, d'une manière cyclique (cycle avec évaporation), le perchlorate anhydre et le chlorure en travaillant entre deux températures supérieures l'une et l'autre à la température de transition, mais la très faible production enlève tout intérêt à de tels cycles.

II. — La solution G saturée des deux sels à la température de transition donne, par refroidissement, uniquement du perchlorate hydraté; dès que ce sel cristallise la solution cesse d'être saturée de chlorure. Le point représentatif de la partie liquide du système se déplace sur la droite GM, dont le prolongement passe par le point représentatif du perchlorate hydraté, et il arrive en M lorsque la température est de 0°.

On en déduit un cycle de séparation des deux sels (cycle sans évaporation).

On part de la solution M, on chauffe à la température de transition, on met en contact avec une quantité calculée du mélange de perchlorate de sodium hydraté et du chlorure de sodium que l'on a à traiter. Le perchlorate hydraté se dissout seul en donnant une solution de composition G que l'on sépare du chlorure. Par refroidissement de la solution à 0° on obtient du perchlorate hydraté et une eau-mère M. L'eau-mère est chauffée à la température de transition et mise en contact avec une nouvelle charge de mélange à traiter, et ainsi de suite.

Au lieu de se faire entre 0° et la température de transition le travail peut se faire de manière analogue entre deux températures inférieures à la température de transition. Les quantités de substances à mettre en œuvre se calculent à l'aide du diagramme.

III. — Le refroidissement de la solution F saturée des deux sels depuis 100° jusqu'à 0° se fait en quatre périodes. Pendant la première (chemin FG) le perchlorate anhydre et le chlorure cristallisent simultanément. Pendant la seconde, le perchlorate anhydre se dissout, le perchlorate hydraté précipite en même temps qu'un peu de chlorure, la température et la composition de la solution (point G) restent constantes. Pendant la troisième période (chemin GN) il y a cristallisation de perchlorate hydraté et redissolution de chlorure. La quatrième période commence lorsque tout le chlorure s'est dissous et elle correspond à une cristallisation de perchlorate hydraté seul (chemin NP).

En définitive on obtient comme dans le cas précédent uniquement du perchlorate hydraté.

On en déduit un cycle de séparation des deux sels (cycle sans évaporation) absolument analogue à celui qui vient d'être indiqué; les solutions F et P remplacent simplement les solutions G et M. Plus généralement, on peut calculer des cycles pour le travail entre deux températures convenablement choisies et situées de part et d'autre de la température de transition.

La réalisation des cycles III présenterait une difficulté spéciale due à la nécessité de se placer dans des conditions telles que le perchlorate anhydre qui se dépose pendant la première période du refroidissement puisse s'hydrater ensuite d'une manière complète et que le chlorure précipité puisse se dissoudre entièrement.

Lorsqu'une solution se refroidit sans agitation les cristaux s'accumulent les uns sur les autres et les premiers déposés ne sont plus en contact avec l'eau-mère. Dans le cas de la solution F le chemin de cristallisation n'est plus FGNP, il se rapproche du chemin FGM

qui correspond au cas où l'on sortirait de la solution, les cristaux dès leur formation.

Dans le cas des cycles II cette difficulté n'intervient pas du fait que les chemins de cristallisation sont indépendants des conditions de refroidissement.

Résumé. — La solubilité du perchlorate de sodium monohydraté a été déterminée de 0° à 52°,75 (température de transition) et celle dn perchlorate anhydre de 100° à 52°,75 (équilibres stables) et de 52°,75 à 15° (équilibres instables). La densité de la solution saturée de sel anhydre est presque indépendante de la température.

On a étudié les variations de la température de transition par addition progressive de trois sels (ClNa, NO^3Na, ClO^4K). En variant l'ordre d'addition des sels on a observé sept points de transition dont le plus bas, inférieur de 8°,75 à celui du perchlorate de sodium seul, correspond à l'équilibre d'une solution avec cinq phases solides.

Dans le système ternaire : Eau-perchlorate de sodium-chlorure de sodium (étudié entre 0° et 100°) il n'intervient ni sel double, ni cristaux mixtes. Le chlorure est toujours peu soluble en présence de perchlorate et sa solubilité est minima à 52°,5. De l'étude du diagramme on déduit aisément des cycles de séparation des deux sels.

(Faculté des Sciences de Strasbourg.)

N° 97. — Sur l'obtention et la saponification des éthers-sels par la méthode distillatoire. 2e Mémoire. Obtention de l'acétate d'isoamyle; par MM. L. GAY, P. MION et M. AUMÉRAS.

(14.5.1927.)

Dans un premier mémoire (1), nous avons étudié le problème général de l'obtention et de la saponification des éthers-sels par la méthode distillatoire quand le mélange des quatre constituants alcool, acide éther-sel et eau, présente une *seule* température *minima* de rosée.

Nous avons montré que si l'équilibre chimique d'éthérification et de saponification est, à chaque instant, sensiblement réalisé au sein du mélange *liquide* contenu dans le ballon distillatoire (2), la distillation (3) s'effectue selon *trois* paliers de température (4) correspondant au passage de trois distillats de compositions respectivement constantes.

Toutefois, si, sur le *carré* représentatif des compositions des mélanges considérés, le point représentatif de la composition du

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 1329.

(2) Grâce à l'introduction dans ce mélange d'un catalyseur suffisamment actif.

(3) Le ballon distillatoire étant surmonté d'une colonne de rectification de puissance suffisante.

(4) Le premier palier correspond à la température *minima* de rosée.

mélange *initial* est situé dans le voisinage de l'une des droites qui joint le point représentatif de la composition du *premier* distillat (5), à l'un des sommets du carré, on n'observera plus que *deux* paliers de température correspondant aux passages de ce *premier* distillat puis du constituant *pratiquement pur* représenté par le sommet considéré.

Nous avons montré, enfin, que cinq cas peuvent être considérés suivant les compositions du *premier* distillat correspondant à la température *minima* de rosée.

La présente étude constitue une illustration expérimentale du premier cas, celui où ce *premier* distillat est constitué par un mélange d'éther-sel et d'eau pratiquement exempt des deux autres constituants : alcool et acide.

Nous avons montré que si, dans la phase *liquide* initiale, l'alcool et l'acide sont introduits dans le rapport de leurs *équivalents* respectifs (6) le résidu de la *première* distillation est constitué soit par l'eau, soit par l'éther-sel (suivant que le point représentatif, sur le carré de référence, du mélange *initial* est situé, par rapport au point représentatif du *premier* distillat, du côté du sommet qui correspond soit à l'eau, soit à l'éther-sel).

Alors, la distillation s'effectue en *deux* paliers correspondant aux passages du *premier* distillat, mélange d'éther-sel et d'eau, puis soit de l'eau, soit de l'éther-sel pratiquement purs.

S'il y a excès d'alcool ou bien d'acide, la distillation s'effectue en *trois* paliers, le résidu de la *première* distillation étant constitué par un mélange d'eau ou d'éther-sel avec le corps en excès (alcool ou acide).

Dans tous les cas l'éthérification est complète.

Toutefois, il y aura avantage à introduire dans le mélange initial l'alcool et l'acide dans un rapport de poids sinon égal à celui de leurs équivalents respectifs, mais tout au moins voisin de ce dernier.

On évitera ainsi tout le travail, souvent pénible, de la séparation de l'eau ou de l'éther-sel du résidu de la *première* distillation de l'excès d'alcool ou d'acide qui l'accompagne.

La présente étude est une application de notre conclusion tirée, dans notre mémoire précédent de l'étude du premier cas (7), que la méthode opératoire imaginée par Senderens et Aboulenc dans le cas où l'éther-sel est plus volatil que l'eau (8) peut être étendue au cas où l'eau est plus volatile que l'éther-sel (9).

(5) Celui qui correspond à la température *minima* de rosée.

(6) Rappelons de l'équivalent-gramme d'un alcool, d'un acide ou d'un éther-sel est égal au quotient de sa molécule-gramme par le nombre de fois que la substance considérée possède la fonction alcool, acide ou éther-sel ; l'équivalent-gramme de l'eau est égal à 18 grammes d'eau.

(7) Celui où le *premier* distillat est constitué par un mélange d'éther-sel et d'eau.

(8) *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1671 et 1885; 1911, t. **153**, p. 881; 1912, t. **155**, p. 168 et 1254; 1914, t. **158**, p. 581.

(9) Alors, l'éthérification est complète tandis que, par la méthode

I. — *L'alcool et l'acide sont mélangés en quantités à peu près équivalentes.*

Dans deux expériences successives, nous sommes partis de mélanges de 71gr,7 d'acide acétique cristallisable pour 112gr,2 d'alcool isoamylique et de 71gr,4 d'acide pour 112gr,1 d'alcool (soit sensiblement 0,48 équivalent d'acide pour 0,52 équivalent d'alcool) auxquels nous avons ajouté 3 grammes d'acide sulfurique.

Nous avons distillé avec une colonne de Vigreux et obtenu les portions ci-après :

Intervalles de température......		93-95°	95-140°	140-143°
Poids des distillats.	1re expérience..	57gr,7	11gr,75	108gr,15
	2e expérience...	57gr,8	4gr,9	110 gr. (10)

La courbe de distillation est donc représentée par la figure 1 (pour la 1re expérience). Elle présente *deux* paliers de température très nets.

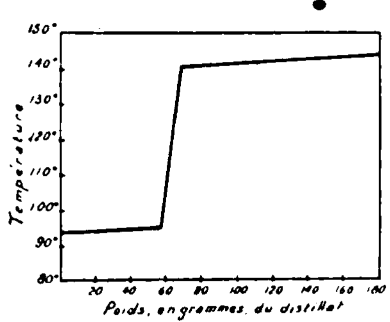


Fig. 1.

Le *premier* distillat, qui correspond à la température de rosée, se partage en deux couches dont les volumes, les densités et les poids sont donnés par le tableau suivant :

		Volume	Densité 15/15	Poids
		cc		gr
1re expérience..	Couche aqueuse.....	19,5	1,0004	19,5
	Couche éthérée......	43,5	0,8744	38,4
2e expérience..	Couche aqueuse.....	20,5	0,9987	20,5
	Couche éthérée......	42,5	0,875	37,2

Les compositions des deux couches (déterminées sur le distillat de la première expérience) ont été établies par dosage acidimé-

opératoire imaginée par Senderens et Aboulenc, dans le cas où l'eau est plus volatile que l'éther-sel le ballon distillatoire est muni d'un réfrigérant *ascendant* l'éthérification est toujours incomplète.

(10) La distillation ne peut être poussée jusqu'au bout, le résidu charbonnant quand la concentration de l'acide sulfurique y devient trop grande,

trique, en ce qui concerne l'acide acétique non combiné et par détermination des densités, avant et après dessiccation sur le sulfate de cuivre anhydre, en ce qui concerne les proportions d'eau et d'alcool contenues dans la couche éthérée (11).

Les proportions d'acide acétique sont, respectivement, égales à 1,38 0/0 dans la couche aqueuse et 0,7 0/0 dans la couche éthérée.

Par dessiccation sur le sulfate de cuivre anhydre, la densité de la couche éthérée est passée de 0,8744 à 0,8708 (12) d'où des teneurs en eau et en alcool respectivement égales à 33 0/0 et 13 0/0 (13).

De ces résultats nous pouvons déduire les quantités approximatives des quatre constituants qui ont passé dans le premier distillat. Ce sont :

Eau, 20gr,4 — acétate d'isoamyle, 31gr,9 — alcool isoamylique, 5 gr. — acide acétique, 0gr,5.

D'où une composition *globale*, exprimée en équivalents-grammes, du premier distillat :

Eau, 0,785 — acétate d'isoamyle, 0,17 — alcool isoamylique, 0,04 — acide acétique, 0,0055.

Le point représentatif de cette composition, sur le carré de référence, est situé en N_1 (fig. 2).

D'autre part le point représentatif du mélange initial d'alcool isoamylique et d'acide acétique est situé en M_1.

Par suite, le mélange résiduel d'alcool et d'éther-sel, après élimination du premier distillat N_1, correspond au point R_1 (0équiv,04 d'alcool pour 0équiv,96 d'éther-sel).

Notre colonne n'étant pas assez efficace pour permettre de séparer une si faible quantité d'alcool, *celui-ci passe entièrement dans le distillat qui correspond à la partie rapidement ascendante de la courbe de distillation (fig. 1).* Par suite, le *second* palier de température, 140-143°, correspond au passage de l'acétate d'isoamyle pratiquement pur (point d'ébullition 142°). Le palier intermédiaire, qui devrait se produire aux environs de 130°, correspondant au passage de l'alcool isoamylique pratiquement pur, n'est pas observable.

II. — *L'alcool est introduit en excès.*

Deux expériences ont été effectuées, dans lesquelles on est parti, respectivement, de 154gr,8 d'alcool pour 55gr,7 d'acide (soient 0,655 équivalent d'alcool pour 0,345 équivalent d'acide) et de 79gr,5 d'alcool pour 28gr,8 d'acide (soient 0,653 équivalent d'alcool pour 0,347

(11) Ces proportions étant faibles, on a admis, en première approximation, que les variations de volume spécifique de la couche éthérée sont proportionnelles aux teneurs d'eau, d'alcool et d'acide.

(12) Ces densités sont passées, dans la deuxième expérience, de 0,875 à 0,8708.

(13) En prenant pour densités de l'acide acétique, de l'alcool isoamylique et de l'acétate d'isoamyle pur : 1,055, 0,812 et 0,879 (cette dernière densité est celle du distillat correspondant au dernier palier de température).

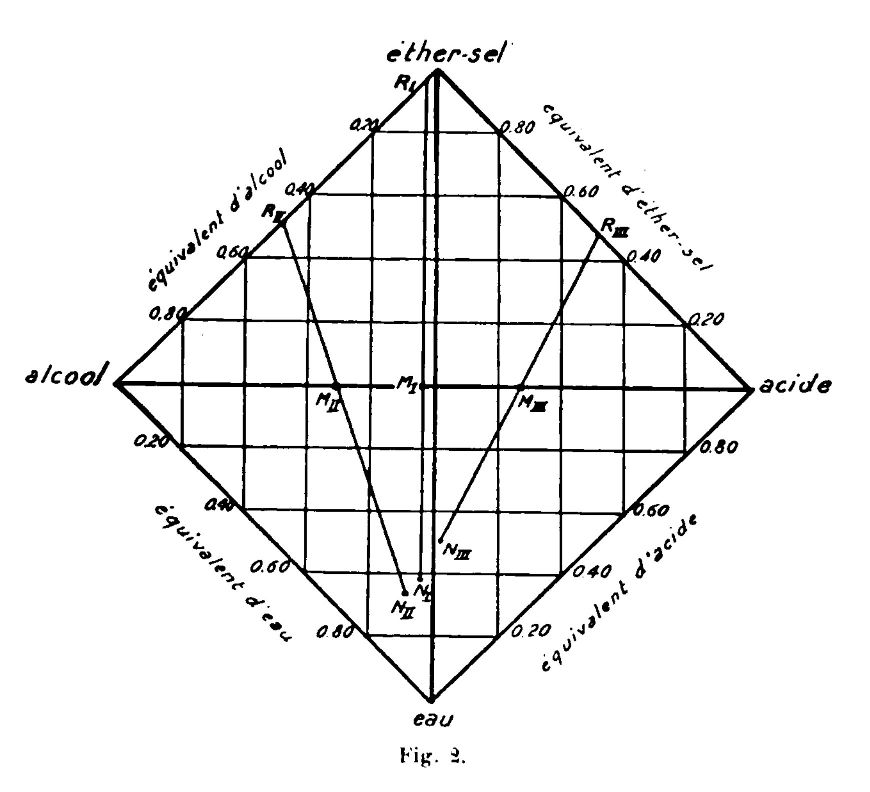


Fig. 2.

équivalent d'acide); 3 gr. et 1gr,4 d'acide sulfurique ont été ajoutés respectivement, aux deux mélanges précédents.

Ces mélanges nous ont donné, à la distillation, les résultats suivants :

Intervalles de température	Poids des distillats 1re expérience	2e expérience
	gr	gr
93-95°	45,5	23,8
95-129°,5	6,8	0,85
129,5-133°	59	25
133-140°,5	29,4	37,9
140,5-143°	48	10

La courbe de distillation est représentée par la figure 3 (pour la première expérience). Elle présente *trois* paliers de température. Le deuxième (129°,5-133°) correspond au passage de l'alcool isoamylique (point d'ébullition 130° (14).

(14) Cet alcool isoamylique est *impur* ainsi que l'acétate d'isoamyle correspondant au troisième palier. C'est ce qu'indiquent les densités des distillats correspondantes : 0,8443 et 0,869 pour la première

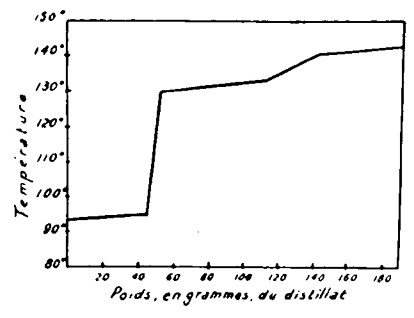


Fig. 3.

Le *premier* distillat, correspondant au premier palier, se sépare en deux couches dont les volumes, les densités et les poids sont donnés par le tableau suivant :

		Volume	Densité 15/15	Poids
		cc		gr
1re expérience..	Couche aqueuse....	15,5	0,9987	15,45
	Couche éthérée....	35	0,8638	30,25
2e expérience..	Couche aqueuse....	8,2	0,9989	8,2
	Couche éthérée.....	19	0,863	15,4

Les analyses de ces deux couches ont porté sur la première expérience.

La couche aqueuse ne contient que des *traces* d'acide acétique (0,06 0/0). La couche éthérée n'en contient pas à l'état libre.

Par dessiccation sur le sulfate de cuivre anhydre. la densité de cette couche est passée de 0,8638 à 0,857 d'où des teneurs en eau et en alcool respectivement égales à 6 0/0 et à 29 0/0.

D'ailleurs un dosage alcalimétrique de l'acide acétique *combiné* effectué sur la couche éthérée, après dessiccation, nous a donné un pourcentage d'acide égal à 32,9 d'où un pourcentage d'éther-sel égal à 71 0/0. De là, en rapportant les pourcentages à la couche hydratée (avant dessiccation), une teneur en alcool de 27 0/0; ce résultat concorde de façon suffisante avec celui tiré des seules mesures de densités.

De là, nous pouvons déduire les quantités des divers constituants ayant passé dans le *premier* distillat :

Eau, 17gr,25 — acétate d'isoamyle, 20gr,25 — alcool isoamylique, 8gr,15.

La composition *globale* de ce distillat exprimée en équivalents est donc :

Eau, 0,795 — acétate d'isoamyle, 0,13 — alcool isoamylique. 0,075.

expérience, 0,846 et 0,866 pour la seconde expérience au lieu de 0,812 et 0,879 correspondant à l'alcool et à l'éther-sel purs. Ce résultat est dû à ce fait que, les points d'ébullition de ces deux corps ne différant que de 10°, la puissance de la colonne de rectification est insuffisante.

Le point représentatif de cette composition, sur le carré de référence est situé en N_{II} (*fig.* 2). D'autre part, le point représentatif du mélange initial est situé en M_{II}.

Par suite, le mélange résiduel d'alcool et d'éther-sel après élimination du premier distillat, N_{II}, correspond au point R_{II} (0équiv.,48 d'alcool pour 0équiv.,52 d'éther-sel).

Cette quantité d'alcool est suffisante pour que nous puissions observer, entre les deux paliers extrêmes de température correspondant aux passages du *premier* distillat et de l'éther-sel, un palier intermédiaire correspondant au passage de l'alcool. Nous avons vu, tout à l'heure, que les distillats correspondant à deux derniers paliers sont, en réalité, des mélanges d'alcool et d'éther-sel.

III. — *L'acide est introduit en excès.*

Une première expérience a été effectuée dans laquelle nous sommes partis de 49gr,65 d'alcool isoamylique et de 78gr,65 d'acide acétique (soient 0,30 équivalent d'alcool pour 0,70 équivalent d'acide) auquel nous avons ajouté 3gr,5 d'acide sulfurique.

Nous avons obtenu, à la distillation, les résultats suivants :

Intervalle de température........	93-95°	95-121°,5	121,5-125°,5	125,5-139°	139-142°
Poids du distillat.	9gr,3	21gr,6	17gr,6	57 gr.	15 gr.

Ces résultats sont représentés par la courbe de distillation de la figure 4.

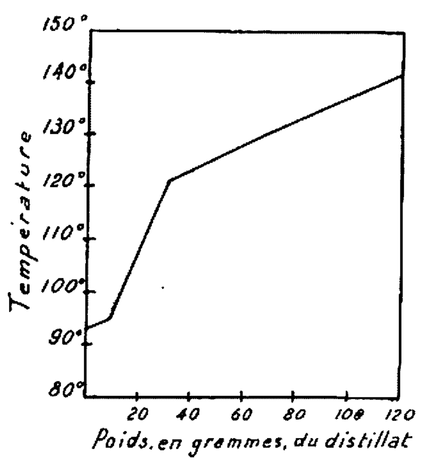


Fig. 4.

On voit que le premier palier correspondant à la température minima de rosée est à peine marqué et que les deux autres paliers qu'on pouvait prévoir théoriquement, correspondant aux passages de l'acide acétique et de l'éther-sel, ont disparu.

Le fonctionnement de notre colonne de Vigreux (15), assez satisfaisant dans nos expériences précédentes, s'est montré donc, ici entièrement defectueux.

Aussi avons-nous employé, dans une deuxième expérience, une colonne environ deux fois plus longue en ajoutant, bout à bout, un tube intérieur d'un réfrigérant de Vigreux et une colonne de Vigreux (16).

Dans cette deuxième expérience, nous sommes partis d'un mélange de 48 gr. d'alcool isoamylique et de 56gr,1 d'acide acétique (soient 0,368 équivalent d'alcool pour 0,632 équivalent d'acide auquel nous avons ajouté 3g,5 d'acide sulfurique.

Nous avons obtenu, à la distillation, les résultats suivants :

Intervalle de température........	93-95°	95-121°,5	121,5-125°,5	125,5-140°	140-142°
Poids du distillat.	20gr,3	10gr,1	23gr,3	20gr,7	14gr,7

D'où la courbe de distillation de la figure 5.

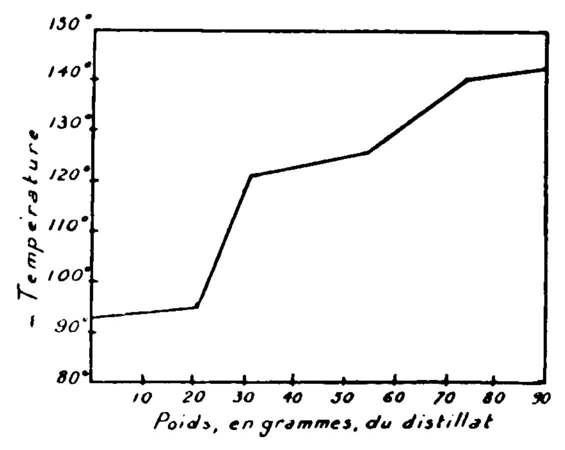


Fig. 5.

Nous retrouvons donc les trois paliers de température prévus par la théorie.

Ici encore le distillat correspondant au premier palier se scinde en deux couches :

	Volume cc	Densité 15/15	Poids gr
Couche aqueuse	6	1,006	6
Couche éthérée	16,2	0,881	14,25

La couche aqueuse contient 5,24 0/0 d'acide acétique.

(15) A 18 rangées de pointes, réparties sur une longueur de 21 cm

(16) Le tube de réfrigérant comportait 36 pointes, réparties sur une longueur de 32 cm ; la colonne de Vigreux était la même que dans la première expérience.

Par dessiccation sur le sulfate de cuivre, la densité de la couche éthérée passe de 0,881 à 0,879, d'où une portion d'eau de 1,45 0/0. Les dosages de l'acidité libre et de l'acidité combinée effectués sur le produit desséché ont donné respectivement 2,8 0/0 et 44 0/0, d'où une teneur en éther-sel du produit desséché égale à 95,3 0/0 et, par différence, une teneur en alcool de 1,9 0/0 (17). Ces teneurs rapportées à la couche hydratée deviennent 2,75 0/0 d'acide libre et 1,85 0/0 d'alcool.

Les quantités des divers constituants passées avec le premier distillat sont donc :

Eau, 5gr,9 — acétate d'isoamyle, 13gr,4 — alcool isoamylique, 0gr,25 — acide acétique, 0gr,7.

La composition *globale* de ce distillat, exprimée en équivalents est donc :

Eau, 0,735 — acétate d'isoamyle, 0,235 — alcool amylique, 0,006 — acide acétique, 0,025.

La composition de ce mélange est représentée sur notre graphique quadrangulaire par le point N_{III} (*fig.* 2). D'autre part, le point représentatif du mélange initial est situé en M_{III}.

Par suite, le mélange résiduel d'acide et d'éther-sel, après élimination du premier distillat, N_{III}, correspond au point R_{III} (0équiv,52 d'éther-sel pour 0équiv,48 d'éther-sel).

Cette quantité d'acide est suffisante pour qu'avec notre double colonne de rectification, nous puissions observer, entre les deux paliers extrêmes de température correspondant aux passages du *premier* distillat et de l'ether-sel, un palier intermédiaire correspondant au passage de l'acide (point d'ébullition 119°).

Mais ici, encore, la puissance de cette colonne est insuffisante pour amener une séparation nette de l'acide et de l'éther-sel.

Ainsi, les distillats correspondant au deuxième et au dernier palier ont des densités respectivement égales à 0,996 et à 0,897, au lieu de 1,055 et 0,879 correspondant à l'acide et à l'éther-sel purs.

Comparaisons des premiers distillats. — Quelle que soit la composition du mélange initial, la théorie prévoit que le *premier* distillat, correspondant à la composition du mélange qui présente la température *minima* de rosée (18), devrait rester invariable.

Nos expériences ont montré qu'il n'en est pas ainsi.

Rappelons, en effet, que dans les trois cas étudiés, les compositions de ce premier distillat, exprimées en équivalents, ont été :

	Eau	Ether-sel	Alcool	Acide
Alcool et acide en quantité équivalentes............	0,785	0,17	0,04	0,0055
Excès d'alcool	0,795	0,13	0,075	traces
Excès d'acide	0,735	0,235	0,006	0,025

Remarquons que la présence d'un excès d'alcool dans le mélange

(17) La densité de la couche éthérée, après dessiccation, est égale à celle de l'éther-sel pur ; il en résulterait une teneur d'alcool de 5,6 0/0.
(18) Si la puissance de la colonne de rectification est suffisante.

initial, c'est-à-dire une *diminution suffisante* (19) du taux d'acid (corps en défaut) dans la vapeur qui pénètre dans la colonne d rectification, amène la disparition *presque complète* de l'acide dan le *premier* distillat.

De même, la présence d'un excès d'acide dans le mélange initia c'est-à-dire une *diminution suffisante* du taux d'alcool dans l vapeur qui pénètre dans la colonne de rectification, amène la dis parition *presque complète* de l'alcool dans le *premier* distillat.

Cela ne peut se produire que si le mélange qui correspond à l température MINIMA *de rosée ne contient ni acide, ni alcool* (20).

Par suite, comme nous le disions au début de ce mémoire, l'étud de l'obtention de l'acétate d'isoamyle rentre bien dans le premi cas, considéré dans notre premier mémoire, celui où le mélang correspondant à la température minima de rosée est un mélang *binaire d'eau et d'éther-sel.*

Etude des points de MINIMUM *de température de rosée.* — Nou nous sommes proposés de compléter et de *contrôler* l'étude préc dente par celle des points de *minimum* de température de *ros* que peuvent présenter les divers mélanges *binaires* ou *ternair* d'eau, d'acétate d'isoamyle, d'alcool isoamylique et d'acide ac tique.

1° Remarquons tout d'abord que, dans le cas d'un mélang *binaire* de constituants pratiquement non miscibles (à la tempér ture d'ébullition du mélange) il nous est possible de détermin *a priori* la température d'ébullition de ce mélange — et, par sui la température *minima* de rosée des vapeurs de ses constituants ainsi que la composition du mélange des vapeurs qui correspo à cette température *minima.*

Il nous suffit de connaître les tensions de vapeur, en fonction la température, de chacun des deux constituants purs.

Nous nous servirons, dans ce but, du graphique de la figur Sur ce graphique, l'axe des températures est limité à la tempér ture d'ébullition du constituant le plus volatil (l'eau dans le c présent), tandis que l'axe des pressions est limité à la pressi atmosphérique. D'autre part, les tensions de vapeur respecti des deux constituants sont portées, sur l'axe des pressions, en se inverses les unes des autres.

Le point d'intersection des deux courbes de vaporisation ain obtenues donne la température *minima* de rosée et la compositi *moléculaire* de la vapeur correspondante; si les pressions so exprimées en atmosphères, l'ordonnée, sur l'axe des pressions, d point de rencontre considéré, donne la fraction de molécul gramme (rapportée à une molécule-gramme totale du mélange d constituant correspondant dans la vapeur.

Ainsi, la figure 6 donne pour les mélanges d'eau et d'acéta d'isoamyle 93° pour la température *minima* de *rosée* et 0,775 pou

(19) Et non pas une *annulation.*

(20) On ne contient ces corps qu'en quantités extrêmement faibles

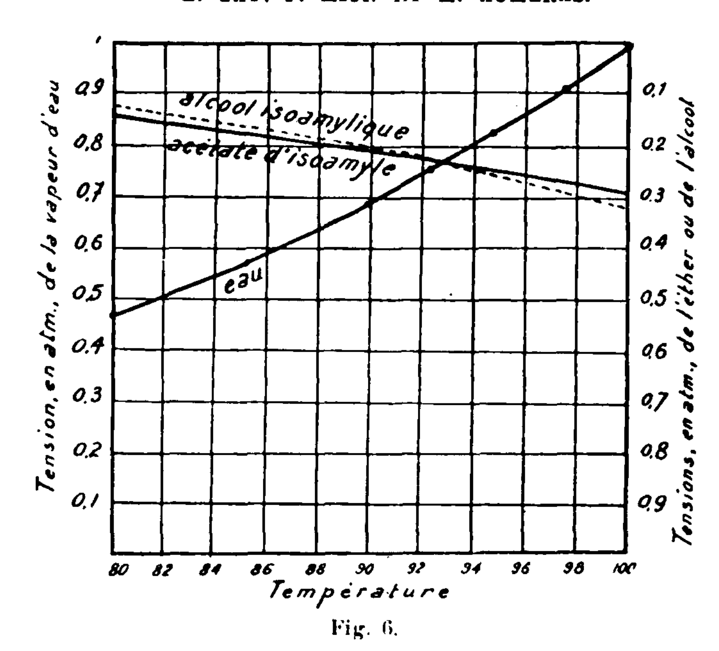


Fig. 6.

a fraction moléculaire de l'eau, dans la vapeur correspondante (21).

Cette figure DONNERAIT, *si l'eau et l'alcool isoamylique n'étaient pas ou que peu miscibles vers la température de 100°*, 92°,75 pour la empérature *minima* de *rosée* et 0,77 pour la fraction moléculaire le l'eau dans la vapeur correspondante.

En fait, l'eau et l'alcool isoamylique étant partiellement miscibles, la tension de vapeur d'eau de la couche aqueuse et la tension de vapeur d'alcool de la couche amylique sont, toutes deux diminuées. Il en résulte que la courbe des tensions de vapeur d'eau est déplacée vers le bas de la figure, tandis que la courbe des tensions de vapeur d'alcool est déplacée vers le haut.

Par suite, le point de rencontre des deux courbes est déplacé vers la droite, la *température* MINIMA *de* ROSÉE *des mélanges de vapeurs d'eau et d'alcool isoamylique est supérieure à celle donnée par la figure 6 ;* ELLE ARRIVE A DÉPASSER CELLE QUI CORRESPOND AUX MÉLANGES DE VAPEURS D'EAU ET D'ACÉTATE D'ISOAMYLE.

Cela explique pourquoi, *bien que l'acétate d'isoamyle ait, à l'état pur et* VERS 90°, *sensiblement* MÊME *volatilité que l'alcool isoamylique et qu'il soit,* AU-DESSUS DE CETTE TEMPÉRATURE, MOINS *volatil que son alcool, cet éther-sel se comporte,* EN PRÉSENCE DE L'EAU, *comme s'il était* PLUS *volatil que son alcool.*

Ainsi se trouve également expliqué que, partant d'un mélange

(21) Les tensions de vapeur de l'acétate d'isoamyle pur ont été *calculées*, par la formule de Clapeyron, à partir de la température d'ébullition, 142°, de ce corps et de sa chaleur latente moléculaire de vaporisation, 9.000 calories.

d'eau, d'alcool isoamylique et d'acétate d'isoamyle, on obtienne, la température *minima* de *rosée* étant atteinte, un mélange *binaire* d'eau et d'éther-sel.

2° Nous avons soumis ces considérations théoriques au contrôle de l'expérience.

Pour les mélanges d'eau et d'alcool, il suffit de porter à l'ébullition un mélange *hétérogène* de ces deux constituants placés dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux et de déterminer la température (au sommet de la colonne) du *premier* palier ainsi que la composition du distillat correspondant.

Nous avons obtenus ainsi, 95°,3 (22) pour cette température minima, le distillat correspondant contenant 16gr,33 d'eau et 22gr,42 d'alcool. soit une teneur moléculaire en eau (rapportée à une molécule-gramme totale du mélange) égale à 0,78 (23).

Le dispositif précédent ne convient pas aux mélanges d'eau et d'éther-sel. En effet, par ébullition prolongée, dans le ballon distillatoire, du mélange *liquide* de ces deux corps, l'eau saponifierait, partiellement, l'éther-sel ; on serait donc amené au cas d'un mélange *quaternaire*.

Nous avons adopté le dispositif de la figure 7 dans lequel l'eau et l'éther-sel sont portés, *séparément*, à l'ébullition dans deux ballons différents.

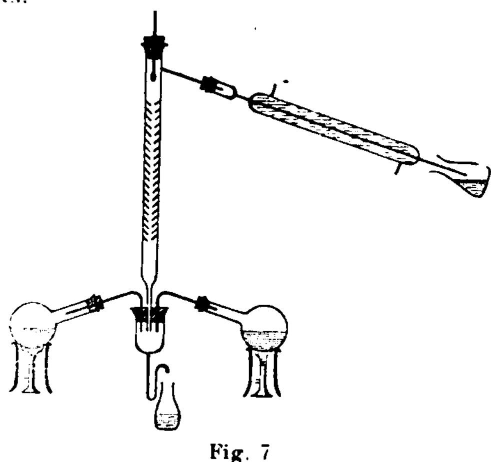


Fig. 7

Nous avons ainsi obtenu 94° (24) pour la température *minima* de rosée, le distillat correspondant contenant 9gr,43 d'eau pour 18gr,18 d'éther-sel, soit une teneur moléculaire en eau (rapportée à une molécule-gramme totale du mélange) égale à 0,788 (25).

Ainsi à 94°, l'eau et l'éther-sel présentent une légère miscibilité réciproque, inférieure toutefois à celle de l'eau et de l'alcool.

(22) Alors que la figure 6 donne 92°,75.
(23) Alors que la figure 6 donne 0,77.
(24) Alors que la figure 6 donne 93°.
(25) Alors que la figure 6 donne 0,775.

Remarquons encore que l'alcool et l'éther-sel présentant, à peu près la même volatilité vers la température 94°, leur séparation, par distillation, serait pratiquement *impossible* si ces deux corps présentaient les mêmes degrés *moléculaires* de miscibilité réciproque avec l'eau.

Ce sont justement les différences que présentent ces degrés de miscibilité qui permettent l'éliminatiou de l'alcool (26) du mélange qui correspond à la température *minima* de rosée.

Toutefois cette élimination demeure difficile.

Cela explique que, pratiquement, une certaine quantité d'alcool puisse persister dans le *premier* distillat obtenu dans les deux cas où l'alcool et l'acide initialement introduits sont en quantités à peu près équimoléculaire ou bien où l'alcool iutroduit est en excès.

Remarquons encore que dans ces deux cas, la teneur moléculaire de l'eau, dans le *premier* distillat, *devrait* alors, *rapportée à une molécule-gramme totale de l'ensemble eau-éther-sel alcool*, être comprise entre 0,788 et 0,78 et décroître légèrement, quand la teneur en alcool croît.

En fait, le tableau de la page 1031 montre que cette teneur passe de 0,789 à 0,795 quand la teneur en alcool passe de 0,04 à 0,075. Le sens prévu de la variation de la teneur en eau est donc inversé ; néanmoins les teneurs observées restent très voisines de celles prévues.

Dans le cas où l'acide est introduit en excès, la teneur en eau (27) est inférieure à celle prévue ; cela s'explique par l'action perturbatrice produite par la quantité appréciable d'acide contenue dans le *premier* distillat.

Nous avons étudié de la même façon que précédemment les mélanges *binaires* d'eau et d'acide, d'alcool et d'éther-sel, d'éther-sel et d'acide, d'alcool et d'acide (28). Aucun de ces mélanges ne présente de point de minimum de Gibbs : la température des vapeurs, dans le haut de la colonne de rectification concorde *très sensiblement*, avec la température d'ébullition du constituant le plus volatil.

3° Nous avons vu combien est pénible dans le cas où l'acide acétique est introduit en excès dans le mélange initial, l'obtention des paliers de température suffisamment marqués et par suite, de distillats de compositions à peu près constantes (29).

Nous savons d'autre part, combien il est difficile, partant d'un mélange *binaire* d'eau et d'acide acétique, de séparer ces deux constituants, par distillation et rectification.

C'est cette difficulté de séparation de ces deux corps qui provoque les perturbations observées précédemment dans la courbe de distillation représentée par la figure 4.

(26) Qui présente les plus forts degrés de miscibilité réciproque.

(27) Rapportée, toujours, à une molécule gramme totale de l'ensemble eau-éther-sel-alcool.

(28) En employant dans ce dernier cas, le dispositif de la figure 7, le distillat obtenu ne présente alors qu'une *très légère* odeur d'éther.

(29) Nous n'avons pu obtenir des résultats *acceptables* qu'en augmentant considérablement la longueur de la colonne de rectification.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action produite par la présence de l'acide acétique sur l'établissement du *premier* palier de température, celui qui théoriquement doit correspondre au passage d'un distillat *binaire* d'eau et d'éther-sel.

Nous avons repris, dans ce but le dispositif de la ligure 7, qui nous a déjà servi à déterminer la température *minima* de *rosée* et la composition du distillat correspondant, dans le cas des mélanges d'eau et d'éther-sel.

Mais ici, alors que dans l'uu des ballons, nous continuions à porter à l'éhullition l'éther-sel pur, nous portons à l'ébnllition, dans le second ballon, un mélange d'eau et d'acide acétique (30).

Nous avons vu, précédemment, que lorsque le liquide contenu dans le second ballon est l'eau pure, la température *minima* de rosée qui s'établit au sommet de la colonne de rectification est égale à 94°.

Si alors nous introduisons dans ce second ballon des quantités croissantes d'acide acétique, nous constatons que cette température *minima* de rosée se maintient sensiblement mais que ce palier de température devient de plus en plus difficile à observer et qu'il cesse d'être perceptible (avec la colonne de rectification utilisée dans nos expériences) quand la teneur, en poids, de l'acide acétique, dans le liquide du second ballon, atteint 20 0/0.

Si alors nous doublons, comme nous l'avons fait précédemment, la longueur de cette colonne, nous retrouvons le palier précédent.

L'allure des phénomènes serait la même avec les mélanges *ternaires* d'eau, d'alcool et d'acide acétique.

Enfin, nous pouvons déduire de l'absence du point de minimum de Gibbs dans les mélanges *binaires* d'alcool et d'éther-sel d'éther-sel et d'acide et d'alcool et d'acide, qu'il en est de même pour les mélanges *ternaires* d'alcool, d'éther-sel et d'acide.

Conclusions. — Nous avons montré que le point de minimum de la température de *rosée* des mélanges d'alcool isoamylique, d'acide acétique, d'acétate d'isoamyle et d'eau correspond à la température de 94° et à un mélange *binaire* d'éther-sel et d'eau à $0^{mol}/^{gr},788$ d'eau pour $0^{mol}/^{gr},212$ d'éther-sel.

Nous avons retrouvé, dans nos expériences, les résultats prévus dans notre étude générale théorique, dans le cas où le *premier* distillat correspond à un tel mélange *binaire*.

Nous avons montré le grand avantage qu'on a, dans la préparation de l'acétate d'isoamyle à partir d'un mélange initial dans lequel l'alcool et l'acide sont à peu près en proportions équimoléculaires.

Alors le résidu de la distillation est constitué par l'acétate d'isoamyle pratiquement pur et on évite la séparation pénible de l'éther-sel d'avec l'excès soit d'alcool, soit d'acide.

(Institut des Carburants de la Faculté des Sciences de Montpellier
Laboratoire de Chimie-Physique.)

(30) Nous éliminons ainsi, l'action possible de l'alcool isoamylique formé par la saponification de l'éther-sel.

N° 98. — Le chrome-carbonyle; par André JOB et Antoine CASSAL.

(21.5.1927.)

Dans un précédent mémoire, nous avons décrit la réaction de l'oxyde de carbone sur le bromure de phénylmagnésium en présence de chlorure chromique. Nous avons étudié les produits organiques qu'on peut isoler après la réaction et nous avons essayé d'en expliquer la genèse. Mais nous avons réservé l'étude d'un produit important: le chrome-carbonyle.

A vrai dire, c'est ce produit que nous cherchions à préparer et il nous est apparu de la façon suivante: quand on a traité par l'eau le produit de la réaction du magnésien et qu'on distille la solution éthéro-benzénique, on voit quelquefois se déposer sur la paroi du réfrigérant des petites lamelles cristallines incolores. Nous avons recueilli avec soin ces cristaux chaque fois qu'ils se présentaient et nous avons bientôt pu faire un essai qualitatif; en les chauffant dans un petit tube de verre, on dégage de l'oxyde de carbone et l'on observe un miroir de chrome. Nous nous sommes dès lors attachés à conduire la réaction de telle sorte que le rendement de ces cristaux fût augmenté. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'abaisser la température. Il nous a semblé que la température optima était comprise entre 0 et + 4°. De plus, l'expérience nous a montré qu'il y avait intérêt à faire tomber goutte à goutte la solution du magnésien dans un excès de chlorure chromique en suspension éthéro-benzénique. Le tout est refroidi extérieurement par de la glace (1). L'opération se fait de la façon suivante: on introduit dans le ballon le chlorure chromique en suspension éthéro-benzénique, on purge l'atmosphère du ballon par de l'oxyde de carbone, on met en mouvement l'agitateur et on laisse tomber goutte à goutte le bromure de phénylmagnésium.

Voici un exemple de préparation :

Chlorure chromique..	10 gr.	(1/15 mol.)
Benzène.............	50 cc.	
Ether	50 cc.	
Magnésien....	200 cc.	(1/3 mol.)

L'addition dure environ 3 heures pendant lesquelles l'oxyde de carbone est absorbé d'une façon régulière. Quand l'absorption cesse on a fixé 8.450 cc. d'oxyde de carbone (rapportés à 0° et 760 mm.); calculé pour une mol. d'oxyde de carbone par mol. de bromure de phénylmagnésium : 7.600 cc. (Remarquons cet excès d'oxyde de carbone fixé. Il est d'autant plus grand que le rendement en chrome-carbonyle est meilleur.) Le contenu du ballon a pris un aspect rouge foncé. On hydrolyse avec précaution par de la glace additionnée d'acide sulfurique, on décante la couche éthéro-

(1) Voir la description de l'appareil dans la note précédente (ce *Bulletin*, p. 815).

benzénique surnageante, on la neutralise par du bicarbonate de sodium et on la sèche sur du sulfate de magnésium anhydre. Après distillation de l'éther au bain-marie il reste un liquide rouge qui laisse déposer d'abondants cristaux : c'est un mélange d'un produit organique et de chrome-carbonyle. Heureusement la séparation est rendue facile parce que le chrome-carbonyle est aisément sublimable. Nous distillons au bain-marie sous pression réduite en ayant soin d'intercaler entre l'appareil à distiller et la trompe un tube en U plongeant dans un mélange de glace et de sel. Une partie du chrome-carbonyle s'est déposée dans le réfrigérant de l'appareil à distiller ; on le détache en lavant à la benzine où il est très peu soluble. Le reste se trouve dans le tube en U d'où on l'extrait de la même façon. On obtient ainsi environ 2 gr. de chrome-carbonyle, soit un rendement d'environ 22 0/0 rapporté au chrome mis en œuvre.

On peut encore simplifier la préparation en opérant avec du bromure d'éthyl-magnésium. On conduit les opérations de la même manière, mais la solution éthéro-benzénique obtenue à la fin, dès qu'elle est privée d'éther, laisse déposer directement les cristaux de chrome-carbonyle à l'état isolé. Tous les produits organiques de la réaction sont des liquides. Pour séparer le chrome-carbonyle, il suffit donc de l'essorer à la trompe. Le rendement est sensiblement identique au précédent.

Purification du chrome-carbonyle. — Les cristaux obtenus de premier jet par sublimation, sont presque purs. Néanmoins ils conservent une odeur de diphényle, dans le cas de la première préparation, ou dans la seconde, une odeur de menthe due à des alcools que nous n'avons pas identifiés. Pour avoir un produit tout à fait pur, nous broyons les cristaux dans la benzine et, après essorage, nous les sublimons une deuxième fois.

Nous prenons des dispositions particulières pour perdre le moins possible de produit. La matière est placée dans une capsule qu'on recouvre d'un entonnoir dont la queue est coudée et raccordée à un tube en U qui plonge dans un mélange de glace et de sel. A la suite du tube en U est ajusté un tube de communication allant à la trompe à eau. L'entonnoir est ajusté sur la capsule par l'intermédiaire d'un disque de papier filtre pour analyse. La capsule est alors presque isolée de l'extérieur et l'air qui est aspiré lentement par les bords empêche pratiquement la sortie des vapeurs de chrome-carbonyle. Les cristaux sublimés se retrouvent en majeure partie dans l'entonnoir, et s'ils s'en détachent on les recueille sur la membrane de papier. Quant aux vapeurs qui ne se sont pas condensées dans l'entonnoir, elles sont arrêtées par le tube en U refroidi. Pour ces sublimations il faut prendre garde de ne pas atteindre 210° sinon le chrome-carbonyle peut s'enflammer spontanément. La capsule est simplement posée sur un bain de limaille de fer qu'on maintient à 160°.

Propriétés physiques. — Le produit pur se présente sous la forme de cristaux incolores allongés, qui peuvent atteindre 1 cm. M. Mauguin a bien voulu en déterminer le système cristallin; ils sont orthorhombiques. Très peu solubles dans le benzène, l'éther,

l'alcool, l'acide acétique, ils le sont un peu dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone (moins de 2 0/0 à température ordinaire). Les solutions d'ailleurs ne se conservent qu'à l'abri de la lumière. Dès qu'on les expose à la lumière diffuse, elles se troublent, il se forme un louche jaune et un précipité brun floconneux. Nous nous proposons d'étudier cette transformation ; elle se produit d'ailleurs, mais bien plus lentement, dans les cristaux eux-mêmes.

La densité, mesurée à 18°, est de 1,77. Nous l'avons déterminée en faisant flotter les cristaux dans un mélange convenablement choisi de tétrachlorure de carbone et d'iodure d'éthyle.

Le chrome-carbonyle se sublime dès la température ordinaire. Exposé sur un verre de montre, il disparaît eu quelques heures. Au microscope on voit peu à peu les angles s'arrondir, les cristaux diminuer de volume et disparaître.

Cette tendance à la sublimation rapide rend difficile la détermination du point de fusion. Projetés sur le bloc Maquenne à des températures croissantes, les cristaux se subliment de plus en plus rapidement, puis quand on atteint la température de 210°, ils se décomposent brusquement avec déflagration en laissant un résidu de sesquioxyde de chrome. Pour déterminer un point de fusion, nous introduisons dans un petit tube une quantité notable de chrome-carbonyle (environ le 1/3 du volume du tube) et nous scellons à la lampe. Dans ces conditions le chrome-carbonyle fond à 149-150° sous sa tension de vapeur à cette température.

Propriétés chimiques. — Si on chauffe progressivement le chrome-carbonyle à l'abri de l'air dans un tube scellé il passe d'abord à l'état de vapeur, puis vers 200° il manifeste des signes de décomposition.

A 230° il s'est formé sur les parois du tube un miroir métallique et quand on ouvre le tube on recueille de l'oxyde de carbone. Nous reviendrons plus loin sur cette décomposition. Retenons pour le moment la passivité du chrome-carbonyle. Elle s'affirme vis-à-vis de différents réactifs. L'eau est sans action, de même que les acides dilués. L'acide sulfurique concentré ne réagit qu'à la longue. Le brome et l'iode sont sans action (tandis qu'ils décomposeraient immédiatement le nickel-carbonyle). Pour avoir une réaction vive, il faut recourir à l'acide nitrique fumant à 48° Bé. L'attaque se fait à froid, le chrome passe à l'état de nitrate chromique et l'oxyde de carbone se dégage en nature, sauf une très petite fraction qui passe à l'état de gaz carbonique. Cette réaction nous a servi pour l'analyse. Nous nous sommes servis également de la combustion dans l'oxygène. On peut d'ailleurs faire brûler à l'air libre des vapeurs de chrome-carbonyle et l'on observe une flamme éclairante comme dans le cas du nickel-carbonyle.

Analyse du chrome-carbonyle. — Nous avons dosé dans des essais séparés le chrome et l'oxyde de carbone.

Dosage du chrome. — Le chrome-carbonyle est détruit à froid par de l'acide nitrique à 48° Bé dans un matras à long col muni d'un entonnoir. Vers la fin on chauffe doucement pour compléter la réaction. On recueille la liqueur et les eaux de lavage on les concentre, et finalement on achève l'évaporation à sec dans un creuset de pla-

tine où se fera la calcination. On pèse ainsi du sesquioxyde de chrome.

Trouvé dans deux opérations 23,6 et 24,1 0/0 de chrome. — Calculé pour $Cr(CO)^6$, 23,6 0/0 de chrome.

A titre de vérification, nous avons suivi une autre méthode indiquée dans le traité de Treadwell ; on fait passer le sel chromique à l'état de chromate par un excès d'eau oxygénée en milieu alcalin et on précipite par du nitrate mercureux. On obtient ainsi du chromate mercureux rouge cristallisé et facile à filtrer. On calcine et on pèse du sesquioxyde de chrome. Nous avons trouvé cette fois Cr = 23,3 0/0.

Dosage de l'oxyde de carbone. — Nous avons procédé de deux manières :

1° Par l'action de l'acide nitrique à 48° Bé ;

2° Par combustion dans l'oxygène.

1re méthode. — Dans un petit laboratoire clos relié à une burette de Bunte, on fait réagir environ 15 cc. d'acide nitrique à 48° Bé sur 0gr,05 environ de chrome-carbonyle. Tout le gaz dégagé est amené dans la burette par déplacement au moyen de l'eau. Pour l'analyse on traite le mélange gazeux en tenant compte de la présence reconnue des vapeurs nitreuses, du gaz carbonique, et de l'oxyde de carbone. Citons une expérience :

Substance pesée : 0gr,0678.

NO^2.........	1,3 cc.	ramenés à 0°,760
CO^2.........	3,08	
CO	38,2	

Comme le CO^2 occupe le même volume que le CO d'où il est issu par oxydation, le volume total d'oxyde de carbone se trouve être 3,08 + 38,2 = 41cc,28.

Cela correspond à 75,93 0/0 de CO. Calculé pour $Cr(CO)^6$: 76,4 0/0 d'oxyde de carbone.

2° méthode. — Nous ne pouvions pas nous contenter de la méthode précédente, elle laisse prise à la critique du fait de la solubilité des gaz dans l'eau. Aussi nous avons voulu recourir à la méthode classique de la combustion en présence d'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène. L'opération est délicate à conduire. Si l'on chauffe trop vite, le chrome-carbonyle déflagre brusquement, l'oxyde de carbone passe trop rapidement sur l'oxyde de cuivre et des traces peuvent échapper à la combustion ; les résultats seront alors trop faibles. Il faut que le chrome-carbonyle, se sublimant peu à peu, soit entraîné par un lent courant d'oxygène à travers l'oxyde de cuivre au rouge qui l'oxyde d'une façon régulière. Les dosages portaient sur environ sur 0gr,5 de matière. Après quelques essais, nous avons trouvé la série suivante de résultats calculés en 0/0 de CO.

77,7 — 76,16 — 77,8 — 76,43 — 75,31

Calculé pour $Cr(CO)^6$, 76,4 0/0 de CO. La formule $Cr(CO)^6$ est donc très probable (1).

Décomposition du chrome-carbonyle. — Une autre méthode de dosage se présentait naturellement à l'esprit : Décomposer le chrome-carbonyle par la chaleur en tube scellé à l'abri de l'air, mesurer le CO dégagé et peser le chrome.

Nous avons réalisé cette décomposition de la façon suivante :

On pèse environ 0gr,07 de $Cr(CO)^6$ dans un tube fin à parois minces que l'on scelle à la flamme. On introduit ensuite ce petit tube fragile dans un tube en verre vert épais dont le volume est environ de 50 cc. Ce tube étiré aux deux bouts est purgé par de l'azote exempt d'oxygène et scellé. On brise l'ampoule intérieure par un mouvement brusque d'agitation et on introduit le tout dans un tube de porcelaine électriquement chauffé. La température est élevée graduellement jusqu'à 400°. Dans ces conditions la décomposition se produit et quand on sort le tube après refroidissement on aperçoit un miroir métallique. On relie une des pointes du tube ave une burette de Bunte à l'aide d'un bon caoutchouc à vide et on la casse. Puis on relie l'autre à un réservoir d'eau et on la casse à son tour, on peut ainsi faire passer dans la burette toute l'atmosphère du tube. L'analyse révèle de l'oxyde de carbone pur mais quoique nous ayons travaillé à des températures allant jusqu'à 500°, nous avons toujours noté un déficit sur la quantité de CO prévue.

La même décomposition, mais dans une atmosphère d'oxygène donne au contraire en CO^2 la quantité prévue, à condition toutefois d'atteindre la température de 450°. A des températures inférieures la combustion n'est pas complète et l'on a des mélanges de CO et de CO^2.

Température	$Cr(CO)^6$	CO théorie	CO^2 théorie	CO^2 trouvé	0/0 de la théorie
	gr	cc	cc	cc	
170°	0,07	42,72	42,72	28,24	66
260	»	»	»	30,54	71,5
360	»	»	»	37,23	87,1
400	»	»	»	40,29	94,3
450	»	»	»	42,13	98,6

Dans ces dernières expériences nous dosions uniquement le CO^2; les lavages étaient donc évités et l'on pouvait opérer sur du mercure, ce qui donnait une précision plus grande. On remarquera que la combustion de $Cr(CO)^6$ dans l'oxygène pur commence déjà à 170° alors que dans l'azote la décomposition ne commence qu'à 210°.

La décomposition du chrome-carbonyle est-elle limitée par la

(1) Pour $Cr(CO)^6$ le calcul donne CO = 72,9 Cr = 27,1.
— $Cr(CO)^7$ — — CO = 79,03 Cr = 20,97.

pression? — Dans un grand tube empli d'azote le chrome-carbonyle commence à se décomposer vers 210°. Dans ces conditions la pression d'oxyde de carbone est faible. Si au contraire on enferme une quantité notable de chrome-carbonyle dans un tube capillaire à parois épaisses, on voit bien apparaître un peu de chrome métallique vers 230°, mais la pression d'oxyde de carbone s'éleve rapidement avec la température et l'on peut atteindre 350° sans que la tache de chrome se soit accrue. *La décomposition est donc limitée par la pression d'oxyde de carbone.* Est-ce à dire que cette décomposition soit réversible? Si elle l'était, on devrait semble-t-il voir disparaître la tache initiale en abaissant la température. En réalité elle ne change pas de forme. Dès que le chrome s'est déposé, il est devenu inattaquable à l'oxyde de carbone et, s'il y a réversibilité, nous n'avons trouvé jusqu'ici aucun moyen d'observer la réaction inverse. C'est le cas de rappeler tous les essais infructueux qu'on a tentés pour préparer le chrome-carbonyle par l'action directe de l'oxyde de carbone comprimé sur le chrome métallique. Il est probable que toutes les formes de chrome qu'on a employées étaient passives.

Classification. — La formule du chrome-carbonyle $Cr(CO)^6$, sa volatilité, sa stabilité relative, viennent à l'appui de la théorie de Sidgwick. D'après lui chaque carbonyle apporte à l'atome métallique un tribut de deux électrons, et dans la série du fer, on obtient un carbonyle volatil et relativement stable toutes les fois que l'enveloppe ainsi constituée simule celle du krypton (18 électrons). Or l'enveloppe extérieure du chrome comporte 6 électrons, donc il doit s'y ajouter 6 fois les 2 électrons du carbonyle.

N° 99. — Condensation des oxydes d'éthylène avec les alcools en présence d'acide sulfurique comme catalyseur (II); par E. FOURNEAU et I. RIBAS.

(19.5.1927.)

Dans notre communication antérieure (1) nous avons étudié la condensation de l'épichlorhydrine avec quelques alcools primaires de la série grasse, au moyen de l'acide sulfurique comme agent de condensation.

Pendant que notre communication était à l'impression, parut une très intéressante publication de M. Blanchard (2) lequel a utilisé lui aussi l'action catalytique de l'acide sulfurique, en particulier pour condenser l'épichlorhydrine et l'alcool méthylique et a de cette manière obtenu la chlorométhyline $CH^3O\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$ non décrite auparavant (3).

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1584.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p 1263.
(3) Il est intéressant de signaler le brevet de la Badische Anilin et Soda Fabr. relatif à la condensation des oxydes d'éthylène avec les alcools au moyen de l'acide sulfurique, pris en vue d'obtenir les monoéthers du glycol par condensation de l'oxyde d'éthylène avec l'alcool correspondant (F. P. 610.282) C. 1926 II 3005.

Il y a déjà quelque temps que nous utilisons l'action catalytique de l'acide sulfurique pour condenser les alcools et les oxydes d'éthylène, la réaction nous a paru dès le début intéressante et nous avons décidé de poursuivre son étude.

Nous indiquerons ici que nous avons étendu avec succès la condensation de l'épichlorhydrine avec les alcools primaires de la série grasse jusqu'à l'alcool octylique inclus.

Nous avons réussi de même à condenser l'épichlorhydrine avec l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique en modifiant convenablement les conditions expérimentales. Par contre, dans la condensation avec le phénol, nous n'avons rencontré, en employant l'acide sulfurique, aucun avantage sur la méthode décrite par Fischer et Krämer (1).

Nous avons remplacé l'épichlorhydrine par d'autres oxydes d'éthylène du même type (monosubstitués) et nous pouvons dire qu'en général ceux-ci se condensent mieux avec les alcools que l'épichlorhydrine.

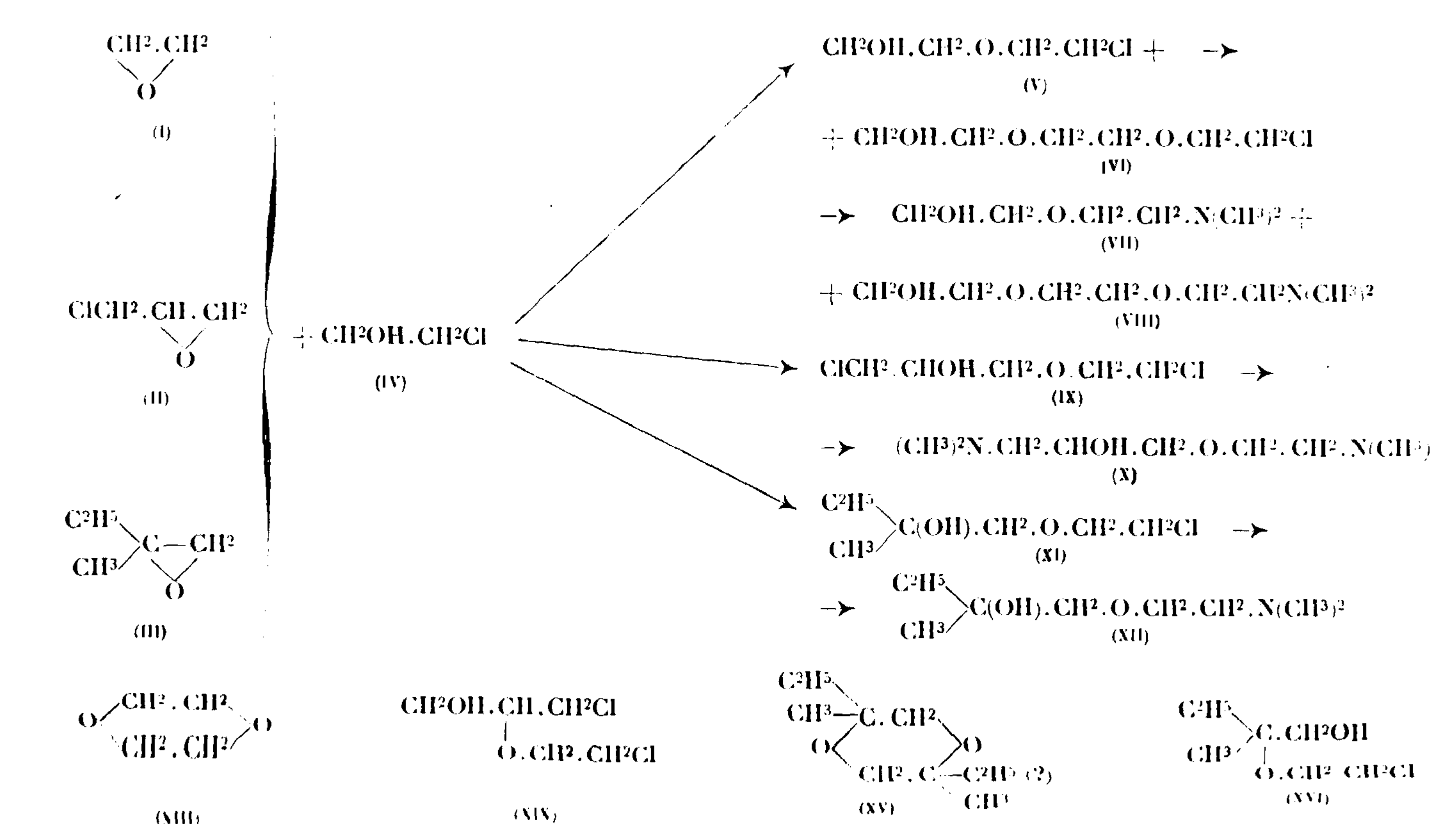
En particulier, nous avons fait quelques essais en employant les oxydes de formule générale : $R-O-CH^2-CH-CH^2$ (O pontant CH et CH²). Par exemple, pour préparer la diéthyline, il suffit de laisser tomber quelques gouttes de SO^4H^2 dans un mélange de l'oxyde $C^2H^5-O-CH^2-CH-CH^2$ (O pontant CH et CH²) et d'alcool éthylique en excès, etc. Toutes ces condensations seront décrites dans une autre communication.

Nous rendrons compte, dans celle-ci, des résultats obtenus en condensant l'oxyde d'éthylène (I), l'épichlorhydrine (II) et le méthyléthyl-oxyde d'éthylène asymétrique (III) avec la chlorhydrine du glycol (IV), travail que nous avons effectué dans le double but de savoir comment se condensaient ces trois oxydes et de préparer une série d'amino-alcools éthers-oxydes. En effet, l'action de l'oxyde d'éthylène sur la chlorhydrine du glycol nous a permis d'obtenir les corps (V) et (VI) et par la diméthylamine nous sommes passés aux bases (VII) et (VIII).

Au moyen de l'épichlorhydrine, nous avons obtenu les corps (IX) et (X), et au moyen du méthyléthyloxyde d'éthylène, le corps (XI) et la base (XII). Les aminoalcools à fonction éthers oxydes appartenant à la série grasse, du moins, ne sont pas connus. Leurs dérivés sont des anesthésiques locaux caractérisés par ce fait que leurs fonctions éthers-sels et amines sont sur deux chaînes carbonées différentes et séparées entre elles par un atome d'oxygène.

Les chlorhydrates des dérivés acidylés sont solubles dans l'eau et leurs solutions sont neutres au tournesol. Les bases et la plupart de leurs dérivés sont très solubles dans l'eau et très hygroscopiques; pour leur caractérisation nous avons employé avec succès le picrate ou le picrolonate et le chlorhydrate de l'éther *m*-nitrobenzoïque.

(1) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2730.



CH².CH²
O
(I)
ClCH².CH.CH²
O
(II)
C²H⁵
CH³
C—CH²
O
(III)
+ CH²OH.CH²Cl
(IV)
CH²OH.CH².O.CH².CH²Cl +
(V)
+ CH²OH.CH².O.CH².CH².O.CH².CH²Cl
(VI)
CH²OH.CH².O.CH².CH².N(CH³)² +
(VII)
+ CH²OH.CH².O.CH².CH².O.CH².CH²N(CH³)²
(VIII)
ClCH².CHOH.CH².O.CH².CH²Cl
(IX)
(CH³)²N.CH².CHOH.CH².O.CH².CH².N(CH³)
(X)
C²H⁵
CH³
C(OH).CH².O.CH².CH²Cl
(XI)
C²H⁵
CH³
C(OH).CH².O.CH².CH².N(CH³)²
(XII)
O
CH².CH²
CH².CH²
O
(XIII)
CH²OH.CH.CH²Cl
O.CH².CH²Cl
(XIV)
C²H⁵
CH³—C.CH²
O
O
CH².C—C²H⁵ (?)
CH³
(XV)
C²H⁵
CH³
C.CH²OH
O.CH².CH²Cl
(XVI)

A. — Condensation de l'oxyde d'éthylène avec la chlorhydrine du glycol.

Cette condensation a été faite sans acide sulfurique par Würtz (5) qui a établi en même temps le mécanisme de la réaction et la constitution des produits obtenus.

La réaction est assez complexe. On obtient avec de mauvais rendements la chlorhydrine du glycol diéthylénique impure (V) à côté de monochlorhydrines et dichlorhydrines supérieures.

Dans notre condensation en présence d'acide sulfurique, nous avons toujours employé un excès de chlorhydrine du glycol, 2,5 molécules par molécule d'oxyde d'éthylène, dans le but de diminuer le plus possible la formation des chlorhydrines supérieures qui proviennent de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec la chlorhydrine diéthylénique constituant le produit primaire de la réaction.

Dans les conditions bien déterminées où nous avons opéré 2mol,5 de chlorhydrine du glycol, une mol. d'oxyde d'éthylène et 3 cc. d'acide sulfurique concentré, fournissent approximativement de 24 à 30 0/0 d'oxyde diéthylénique ou dioxane-1.4 (XIII), 30 à 35 0/0 de chlorhydrine diéthylénique (V), 20 à 25 0/0 de chlorhydrine triéthylénique (VI) et 5 à 10 0/0 de produits de condensation plus élevés. Nous voyons donc qu'au point de vue du rendement en chlorhydrine diéthylénique (V), la réaction est à peu près la même avec ou sans acide sulfurique, par contre, dans le premier cas, elle a l'avantage d'être rapide (1 heure environ) tandis que Würtz chauffait 8 jours à 100° (l. c.).

La formation du dioxane-1.4 à partir de l'oxyde d'éthylène en présence d'acide sulfurique a déjà été indiquée par Faworsky (6).

Par l'action de la diméthylamine sur les corps (V) et (VI) que nous avons pu, d'accord avec les données bibliographiques, obtenir à l'état tout à fait pur, nous avons préparé les bases pures (VII) et (VIII) et quelques-uns de leurs dérivés.

Le benzoate et le cinnamate de la base (VII) produisent sur le bout de la langue une faible sensation d'anesthésie. Le benzoate de la base (VIII) est sensiblement moins anesthésique que le précédent.

Nous avons préparé l'oxyde d'éthylène à partir de la chlorhydrine du glycol en utilisant les indications du brevet anglais (7). Le procédé est très recommandable et les rendements sont de l'ordre de 80-90 0/0 de la théorie, d'accord avec les indications de l'auteur.

On prépare une dissolution d'oxyde d'éthylène dans la chlorhydrine du glycol en faisant arriver un courant de ce gaz dans la chlorhydrine refroidie, les deux corps étant bien secs. Par l'augmentation de poids, on détermine la quantité d'oxyde dissous. On dilue cette dissolution avec de la chlorhydrine de manière à avoir

(5) *Ann. Phys. Ch.* (3), 1863, p. 69, 340.
(6) *C.*, 1907, t. 1, p. 16.
(7) *C.*, 1926, t. 1, p. 490.

les deux corps dans la proportion de 1 mol. d'oxyde d'éthylène et $2^{mol},5$ de chlorhydrine du glycol, par exemple 30 gr. d'oxyde d'éthylène et 140 gr. de chlorhydrine.

Mettre ce mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant à glace pour condenser l'oxyde d'éthylène qui pourrait se dégager. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, agiter légèrement. La réaction part rapidement. Quand le liquide commence à se refroidir, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique jusqu'à un total de 3 cc. d'acide. Si l'addition d'acide sulfurique est faite lentement, de manière à régler le dégagement de chaleur sans arriver à l'ébullition du liquide, l'oxyde d'éthylène ne se dégage pas et le réfrigérant à glace peut être supprimé.

L'addition de l'acide sulfurique dure une demi-heure à une heure. Laisser refroidir le liquide et neutraliser au rouge congo avec une solution concentrée de carbonate de potassium. Filtrer et distiller. On observe que tout l'oxyde d'éthylène a réagi, et qu'il n'y a pas d'aldéhyde acétique. Fractionner en recueillant de 100 à 110° et de 110 à 120° à la pression atmosphérique; puis sous le vide (18 mm) jusqu'à 60°, et 60 à 110°, la majeure partie passant à 100°, de 110 à 160 la majeure partie passant à 140°. Il reste encore une petite quantité de produits à point d'ébullition plus élevé. Les deux premières fractions contiennent du dioxane-1.4 souillé de chlorhydrine du glycol qu'il est impossible ou tout au moins très difficile d'enlever par distillation fractionnée. Agiter ce produit avec de la lessive de soude jusqu'à ce que tout le chlore soit enlevé. Filtrer le chlorure de sodium et saturer avec de la potasse solide. Extraire à l'éther, sécher, etc.

Par la distillation nous avons séparé 8 gr. de produit. Eb.=102°, identique à celui préparé par la méthode de Favorsky (8) en distillant le glycol avec 4 0/0 d'acide sulfurique. Nous avons déterminé expérimentalement que le dioxane-1.4 forme avec la chlorhydrine du glycol un mélauge distillant entre 100-120° dont les propriétés sont identiques à celles de notre produit et que, par distillation fractionnée, on ne réussit pas à obtenir un dioxane de Eb. 102°. Exemple : on distille soigneusement en employant une colonne de Vigreux de 20 cm., 20 gr. de dioxane-1.4 et 20 gr. de chlorhydrine du glycol de Eb.=127-130°. A la première distillation, plus de la moitié du liquide passe avant 110°. En refractionnant trois fois de plus, on obtient 10 gr. d'un produit passant de 100-105 et qui contient encore beaucoup de chlore.

Les autres fractions redistillées une autre fois donnent entre 125 à 130° la monochlorhydrine en excès, puis environ 28 gr. d'un corps de $Eb_{18}=100°$, constitué en majeure partie par la monochlorhydrine du glycol diéthylénique (9) (V). Rendement : 33 0/0 de la théorie.

Trouvé : Cl 0/0, 26,9. Calculé : Cl 0/0, 28.6.

(8) *J. russ. Phys. Ch.*, 1906, t. 38, p. 741; *C.*, 1907, t. 1, p. 15 et 1086; *C.*, 1908, t. 2, p. 1567.

(9) Lourenço, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1863, t. 67, p. 290; et Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1863, t. 69, p. 338.

Environ 15 gr. (26 0/0 de la théorie) d'un corps de $Eb_{13} = 130\text{-}140^{o}$ constitué en majeure partie par la monochlorhydrine du glycol triéthyléuique (8).

Trouvé : Cl 0/0, 20,2. Calculé : Cl 0/0 21,1.

(*Ethanol-2*)-*oxy*-(*diméthylamino-2-éthane*) Base (VII).

Une molécule du produit (V) est chauffée à 120° en tube scellé pendant 8 heures avec 3 molécules de diméthylamine en solution benzénique. Filtrer le produit de la réaction pour séparer le chlorhydrate de diméthylamine. Ajouter de l'eau. aciduler par de l'acide chlorhydrique dilué. Laver avec de l'éther et concentrer la solution aqueuse dans le vide. Mettre en liberté la base au moyen de lessive de soude + CO^3K^2 solide. Extraire à l'éther, etc., et distiller la base dans le vide. $Eb_{15} = 95^{o}$. Rendement 75 0/0 de la théorie.

0gr,3780 nécessitent 14cc,2 de SO^4H^2 *n*/5. Trouvé : 133.1. Calculé pour ($C^6H^{15}O^2N$) : 133.12.

Liquide incolore, odeur légèrement ammoniacale, soluble dans l'eau en toutes proportions avec dégagement de chaleur, soluble également en toutes proportions dans les solvants organiques ordinaires.

Le chlorhydrate cristallise facilement, mais il est très hygroscopique. Le sulfate et le nitrate sont aussi hygroscopiques et n'ont pu être cristallisés. Le picrate a été préparé en ajoutant à une solution de la base libre dans l'eau (1 gr. de base) la quantité théorique d'acide picrique (2 gr.). Agiter, chauffer doucement au bain-marie. Filtrer la solution. Evaporer à sec au bain-marie la solution de picrate. On obtient une huile qui cristallise dans un dessiccateur après quelques jours. Faire recristalliser dans l'éther acétique. Très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le picrolonate se prépare comme le picrate; il cristallise plus facilement. On le fait recristalliser dans l'éther acétique, F. 110. Très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Dérivés acidylés. — En benzoylant la base dissoute dans le benzène par le chlorure de benzoyle suivant les conditions décrites par M. Fourneau (10), on obtient le chlorhydrate de l'éther benzoïque de la forme :

$$C^6H^5.COO.CH^2.CH^2O.CH^2.CH^2.N\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix}\quad ClH$$

On le fait recristalliser en le dissolvant dans de l'alcool absolu et en ajoutant un peu d'éther anhydre. Aiguilles blanches très hygroscopiques. Sur la langue, sensation d'anesthésie. La solution aqueuse est neutre au tournesol.

Analyse. — 0gr,1170 nécessitent 4cc,3 de NO^3Ag *n*/10. — Trouvé : Cl 0/0, 13,0. — Calculé pour ($C^{13}H^{20}O^3NCl$) : Cl 0/0, 12,9.

La base libre est peu soluble dans l'eau, elle est bien plus facilement saponifiée par la soude que les éthers benzoylés d'aminoalcools

(10) *J. Pharm. Ch.* (7), 1910, t. 11, p. 337.

connus : à une solution aqueuse de chlorhydrate, ajouter quelques gouttes de lessive de soude, la base libre se précipite et au bout de peu de temps disparaît. En acidulant alors par HCl, on précipite l'acide benzoïque.

Le chlorhydrate de l'éther cinnamique s'obtient comme le précédent en faisant réagir la base dissoute dans le benzène sur le chlorure de cinnamyle et en précipitant par l'éther anhydre. On fait recristalliser le sel en le dissolvant dans l'alcool absolu et en ajoutant un peu d'éther anhydre à ce dernier.

Corps très hygroscopique sensiblement plus anesthésique que le précédent; la solution aqueuse est neutre au tournesol.

Analyse. — 0gr,3850 nécessitent 10cc,9 de NO^3Ag $n/10$. — Trouvé : Cl 0/0, 11,5. — Calculé pour ($C^{13}H^{22}O^3NCl$) : Cl 0/0, 11,8.

Le chlorhydrate de l'éther méta-nitrobenzoïque se prépare comme les précédents au moyen du chlorure de métanitrobenzoyle. Il est très peu soluble dans le benzène et se précipite quand la liqueur est refroidie. On le fait recristalliser dans l'alcool absolu en ajoutant un peu d'éther anhydre. Aiguilles non hygroscopiques, F. 112°. Très soluble dans l'eau, un peu moins soluble dans l'alcool.

Analyse. — 0gr,2932 nécessitent 9cc,1 de NO^3Ag $n/10$. — Trouvé : Cl 0/0, 11,0. — Calculé pour ($C^{13}H^{19}N^2O^5Cl$) : Cl 0/0, 11,1

Nous avons réduit ce dérivé nitré par le chlorure stanneux suivant le procédé décrit par Einhorn (11).

Nous n'avons pas réussi à faire cristalliser le chlorhydrate de l'éther méta-aminobenzoïque; nous l'avons purifié en mettant la base en liberté par une solution de carbonate de potassium, en extrayant avec un peu d'éther, et en neutralisant au tournesol la base par HCl n et en laissant évaporer à la température ordinaire. On répète plusieurs fois cette opération.

Le produit obtenu se solidifie en une masse transparente qui ne cristallise pas après 3 mois dans un dessiccateur à SO^4H^2. Produit très hygroscopique, donnant sur la langue une sensation d'anesthésie plus nette qu'avec la novocaïne.

Diméthylamino-triéthylène-alcool. Base (VIII).

L'action de la diméthylamine sur le produit (VI) conduit à cette base avec de bons rendements. Le mode opératoire est analogue au précédent. La base distille vers 135°, 15 mm.

0gr3774 nécessitent 11 cc. de SO^4H^2 $n/5$. Equivalence, trouvé 172. — Calculé pour ($C^8H^{19}O^3N$) 177,15.

La solubilité de cette base est analogue à celle de la précédente. Les dérivés sont aussi très hygroscopiques. Ils sont sensiblement moins anesthésiques.

Le chlorhydrate, le sulfate et le nitrate sont huileux, hygroscopiques, et ont peu de tendance à la cristallisation. Le picrate est plus difficilement cristallisable que le précédent. Il se prépare de

(11) *Ann. Chem.*, 1909, t. 371, p. 133.

la même manière. On le fait recristalliser dans l'éther acétique. F. 45°. Très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le picrolonate se prépare comme le précédent. Il cristallise plus facilement que le picrate. On le fait recristalliser dans l'éther acétique. F. 74-75°. Très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool.

Le dérivé benzoylé $C^6H^5\text{-}CO^2(CH^2)^2\text{-}O\text{-}(CH^2)^2\text{-}O\text{-}(CH^2)^2N{CH^3 \atop CH^3}, ClH$ est préparé comme celui de la base précédente. Très difficilement cristallisable, hygroscopique, il est moins anesthésique que le précédent.

0gr,3743 nécessitent 11cc,8 NO^3Ag n/10. — Trouvé : Cl 0/0, 11,18. — Calculé pour $(C^{15}H^{24}O^4NCl$: 11.1 0/0.

Le bromhydrate obtenu à partir de ce chlorhydrate en mettant la base en liberté par du carbonate de soude et en neutralisant au tournesol par de l'acide bromhydrique, ne cristallise pas non plus très facilement.

Dérivé méta-nitrobenzoylé. — Il se prépare comme le précédent. Il se précipite liquide et cristallise au bout de quelques jours. On le fait recristalliser dans l'alcool dilué d'un peu d'éther. F. 83-84°.

Analyse. — 0gr,2858 nécessitent 8 cc. NO^3Ag n/10. — Trouvé : Cl 0/0, 9,9. — Calculé pour $(C^{15}H^{23}O^6N^2Cl)$: 9,78 0/0.

B. — Condensation de l'épichlorhydrine avec la chlorhydrine du glycol.

Cette condensation se fait en présence d'acide sulfurique avec la même facilité que celle de l'épichlorhydrine avec les alcools étudiés dans notre première communication. Nous avons obtenu, avec un rendement de 70 0/0 de la théorie, un liquide qui distille vers 123-125°/18 mm.

Des deux produits de condensation possible (IX) et (XIV) selon la manière dont s'ouvre la fonction oxyde d'éthylène, nous croyons que le corps obtenu est le (IX) ; par analogie avec ce qui se passe dans la condensation avec les alcools (1) et parce que les propriétés du corps en question correspondent mieux au type (IX) qu'au type (XIV).

Par exemple, nous n'avons pas pu préparer le phtalate acide en chauffant des poids égaux d'anhydride phtalique et du composé en question dissous dans son volume de benzène pendant 3 heures au bain-marie, selon la méthode de Stéfan (12) pour la caractérisation des alcools primaires.

Au moyen de quelques gouttes de KOH 2 n alcoolique, ce corps précipite facilement à froid KCl plus facilement que la chlorhydrine du glycol elle-même, cette dernière réaction tend à prouver que l'on a affaire à une α-chlorhydrine. Par contre ni le corps (V), ni le corps (XI) ne précipitent KCl dans les mêmes conditions.

Par l'action de la diméthylamine sur ce corps, nous avons préparé le diaminoalcool-éther-oxyde correspondant (X) et quelques-uns de ses dérivés.

(12) Meyer, Analyse des Comp. Org., 1924, p. 572. Ed. franç.

A une molécule d'épichlorhydrine et deux molécules de chlorhydrine du glycol, on ajoute par petites portions 4 cc. d'acide sulfurique. Il se fait une réaction perceptible, pas très énergique, qu'on termine en chauffant 8 à 10 heures au bain-marie. Ajouter de l'eau et laver à la soude 2 *n* jusqu'à réaction légèrement alcaline, décanter la couche huileuse et faire une extraction à l'éther de la couche aqueuse. L'extrait éthéré est uni au précédent, séché sur SO^4Na^2 et distillé, etc.

Un autre procédé d'extraction du produit de la réaction est plus commode; il consiste à le distiller dans le vide sur environ 12 gr. de CO^3Ba, en employant un bain d'huile et un ballon à long col pour éviter le plus possible l'effet des soubresauts. Le produit de condensation passe aux environs de 120–130° 18 mm. En rectifiant une autre fois, on obtient un produit $Eb_{18} = 123\text{-}125°$. Rendement 70 0/0 de la théorie.

Analyse. — 0gr,2235 donnent 0gr,3627 ClAg et 0gr,2043 donnent 0gr,3317 — Trouvé : Cl 0/0, 40,15 et 40,16. — Calculé pour $(C^5H^{10}O^2Cl^2$: 40,99 0/0.

Liquide incolore, dense, peu soluble dans l'eau.

(Diméthylamino-3-propanol-2)-oxy-(diméthylamino-2-éthane). Base (X). — Le produit précédent est chauffé 8 heures avec 6 mol. de diméthylamine en solution benzénique à 20 0/0, et on extrait la base comme précédemment. Rendement de 80 à 90 0/0. La base distille à environ 120° sous 18 mm. Liquide incolore, odeur forte, très soluble dans tous les solvants usuels.

0gr2667 nécessitent 14 cc. de SO^4H^2 *n*/5. — Trouvé : 95.2. — Calculé pour $(C^9H^{22}O^2N^2)$: 95.09. Le dichlorhydrate cristallise facilement et peut servir pour la caractérisation. Recristallisé dans l'alcool absolu, il fond à 210°.

Analyse. — 0gr,1552 nécessitent 14cc,4 de NO^3Ag *n*/10. — Trouvé Cl 0/0, 26.03. — Calculé pour $(C^9H^{24}O^2N^2Cl^2$: Cl 0/0, 26,95.

Le picrate est huileux, très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le dérivé benzoylé cristallise facilement; il est très hygroscopique et non anesthésique.

C. — Condensation du méthyl-éthyloxyde d'éthylène asymétrique avec la chlorhydrine du glycol.

Si on ajoute par petites portions 2 ou 3 cc. d'acide sulfurique concentré à une molécule du méthyl-éthyloxyde d'éthylène asymétrique et 2mol,5 de chlorhydrine du glycol, il se produit une réaction énergique et le liquide brunit rapidement; après une heure environ, la réaction peut être considérée comme terminée ; en neutralisant l'acide et en distillant, on sépare comme produits principaux un liquide Eb. = 90° identique au méthyl-2-butanal-1 $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH\text{-}C<\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ et un autre liquide d'odeur agréable et de $Eb_{18} = 75°$, qui, purifié par traitement à la lessive de soude pour lui enlever la chlorhydrine du glycol, séché sur la potasse solide puis sur le sodium, et distillé, a les propriétés d'un dioxane (XV) (?).

Malgré cette purification, l'analyse élémentaire nous a donné de mauvais résultats. Nous laissons l'étude détaillée de ce corps pour plus tard.

En présence d'acide sulfurique, on obtient seulement des traces du produit de condensation cherché (XI). Ayant constaté ce résultat négatif, nous avons réalisé la condensation en chauffant à 100° de 4 à 8 jours un mélange d'une molécule d'oxyde et $2^{mol},5$ de chlorhydrine et en laissant le liquide pendant la nuit dans une étuve à 55°. Par distillation fractionnée du produit de la réaction, on sépare l'oxyde n'ayant pas réagi mélangé à du méthyl-2-butanal-1, la chlorhydrine en excès, le produit de condensation qui distille à 115-120°/18 et une petite quantité d'un produit de point d'ébullition plus élevé. Exemple : 85 gr. d'oxyde et 200 gr. de chlorhydrine nous ont donné 20 gr. d'oxyde et 55 gr. de produits de condensation.

L'ouverture de l'oxyde d'éthylène peut conduire aux corps (XI) et (XVI).

Il est très probable que la réaction donne les deux corps, mais nous croyons cependant que le produit qui distille à 115-120° sous 18 mm. est constitué en majeure partie par le corps (XI). L'action de la diméthylamiue conduit à une base qui s'obtient facilement pure et dont la constitution probable répond à la formule (XII). Ses éthers sont fortement anesthésiques.

Le méthyl-éthyloxyde d'éthylène (13) asymétrique a été obtenu pur à partir de la chlorhydrine brute qui sert à préparer la stovaïne (14). Le procédé qui nous a donné le meilleur résultat consiste à agiter dans un flacon la chlorhydrine brute avec son poids de lessive de soude à 36° B, à une température d'environ 40-50° jusqu'à ce que le liquide qui surnage ne donne plus de précipité de KCl avec un peu de KOH alcoolique; il suffit en général d'une à deux heures d'agitation. Laisser refroidir, ajouter l'eau nécessaire pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est précipité, décanter la couche supérieure, extraire à l'éther, réunir les liquides éthérés, sécher sur CO^3H^2 et distiller l'éther en employant une grande colonne. L'oxyde d'éthylène se recueille entre 80-85°.

Rendement : 200 gr. de chlorhydrine donnent environ 80 gr. d'oxyde.

(Méthyl-2-propanol-2)-oxy-(diméthyl-amino-éthane) Base (XII).

Cette base s'obtient par l'action de la diméthylamine sur le produit de condensation précédent. Rendement : 60 0/0 de la théorie. $Eb_{20} = 115°$. $0^{gr},2452$ nécessitent 7 cc. de SO^4H^2 $n/5$. — Trouvé : 175.1. — Calculé pour $(C^9H^{21}O^2N)$: 175.17. Liquide incolore, se colore avec le temps comme les autres bases décrites. Très soluble dans l'eau et dans les solvants organiques. Le chlorhydrate cristallise facilement par évaporation de sa solution aqueuse. Il est très hygroscopique. Le picrate s'obtient en mélangeant la solution

(13) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, t. 145, p. 438.
(14) TIFFENEAU, *C. R.*, t. 134, p. 774.

aqueuse de la base avec une solution aqueuse concentrée d'acide picrique, il se précipite cristallisé. On le fait recristalliser dans l'alcool dilué : aiguilles d'une belle couleur jaune, F. 75°. *Dérivés acidylés*. Le dérivé benzoylé s'obtient comme les précédents ; il se sépare liquide et nous n'avons pu réussir à le faire cristalliser. Nous l'avons purifié en le dissolvant dans l'alcool et en le précipitant lentement par l'éther. Dans le dessiccateur il se solidifie en une masse transparente qui n'a pas cristallisé au bout de trois mois. Anesthésique plus fort que les antérieurs.

Analyse. — 0gr,3450 nécessitent 10cc,8 de NO^3Ag *n*/10. — Trouvé : Cl 0/0, 11,1. — Calculé pour ($C^{16}H^{26}O^3NCl$) Cl 0/0, 11,23.

Le dérivé cinnamylé a le même aspect que le dérivé benzoylé, il n'a pas non plus cristallisé après un séjour de trois mois dans le dessiccateur. Il donne sur le bout de la langue une sensation anesthésique lente et forte.

Analyse. — 0gr,5240 nécessitent 16cc,2 de NO^3Ag *n*/10. — Trouvé : Cl 0/0, 10,9. — Calculé pour ($C^{18}H^{28}O^3NCl$) : Cl 0/0, 10,38.

Le dérivé métanitrobenzoylé s'obtient comme les précédents ; il cristallise bien. Il recristallise dans l'alcool en aiguilles blanches. F. 96°.

Analyse. — 0gr,2158 nécessitent 5cc,7 de NO^3Ag *n*/10. — Trouvé : Cl 0/0, 9,36. — Calculé pour ($C^{16}H^{25}O^5N^2Cl$) : Cl 0/0, 9,83.

Le dérivé *m*-aminobenzoylé s'obtient en réduisant ce corps par le chlorure stanneux selon le procédé cité antérieurement ; il se solidifie sans cristalliser. Produit très hygroscopique. Placé sur la langue il est légèrement anesthésique.

En résumé, les éthers benzoylés et, d'une manière générale, les éthers des acides aromatiques des aminoalcools à fonction éther-oxyde dans lesquels la fonction éther est séparée de la fonction aminée par l'intermédiaire d'un oxygène sont anesthésiques au même titre que les éthers des aminoalcools ordinaires. Ils sont parfaitement neutres au tournesol, ce qui est un avantage, malheureusement ils sont très hygroscopiques et difficiles à obtenir à l'état pur.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur, Paris.)

N° 100. — Sur la décomposition des cires végétales; par M. A. MAILHE.

(25.5.1927.)

Dans un travail antérieur (1) j'ai indiqué que la décomposition de la cire d'abeilles en présence de chlorures métalliques, conduit à la formation d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques, dont quelques-uns correspondent à ceux de l'essence légère de pétrole.

(1) A. MAILHE. *C. R.*, 1924, t. 179, p. 184.

J'ai examiné la manière dont se comportent dans les mêmes conditions, certaines cires végétales et particulièrement les cires de Carnauba et du Japon.

L'arbre de Carnauba est un palmier abondant dans la province de Ceara au nord du Brésil. Ses feuilles sont recouvertes d'une mince couche de cire qui se détache par simple dessiccation. Elle fond à 83°.

Les recherches effectuées en vue de déterminer la constitution de cette cire, ont montré qu'elle est principalement formée de cérotate de myricyle $C^{26}H^{53}CO^2C^{30}H^{61}$, mélangé d'acide cérotique libre $C^{27}H^{54}O^2$. Story Maskeline indique qu'elle renferme en outre, 30 0/0 d'alcool mélissique libre, $C^{30}H^{61}OH$.

On pouvait espérer qu'en traitant cette cire par un chlorure métallique, elle se transformerait, à la manière de la cire animale, en hydrocarbures forméniques et éthyléniques.

Nous avons chauffé 200 gr. de cire de Carnauba avec 15 gr. de chlorure de zinc fondu dans une petite marmite surmontée d'un tube à dégagement. Au début, la cire fond et la déshydratation commence. L'eau formée fait un reflux qui produit une mousse abondante. Il est nécessaire de surveiller attentivement l'opération pour éviter les entraînements à travers le tube à dégagement.

L'éther-sel saponifié lentement, les alcools et les acides commencent à subir la décomposition en présence du chlorure de zinc. Il distille d'une manière régulière, par suite de l'élévation progressive de la température, des huiles que l'on condense facilement avec l'eau produite pendant la réaction. Un thermomètre placé sur le trajet des vapeurs monte d'une manière régulière de 150 à 290° et atteint en fin d'opération la température de 320°.

Lorsque toutes les portions volatiles sont complètement distillées, il reste au fond du récipient une masse de charbon qui retient le chlorure de zinc partiellement transformé en oxychlorure.

On peut le récupérer par lessivage à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique.

Pendant toute la réaction il s'est produit un dégagement permanent de gaz. Nous en avons prélevé deux échantillons : l'un au moment où le thermomètre marquait 260° dans la vapeur, l'autre à la température de 280°.

La composition de ces gaz est la suivante :

	Gaz de 260° 0/0	Gaz de 280° 0/0
CO^2	0.40	0.39
CO	0.61	0.49
C^nH^{2n}	6.49	5.64
C^nH^{2n+2}	2.12	2.67
CH^4	16.14	15.67
H	73.32	74.25
O	0.92	0.89

Ainsi que l'indiquent ces analyses, les gaz sont constitués en

majeure partie d'hydrogène et de méthane. Le pourcentage des carbures éthyléniques est trois fois plus élevé que celui des homologues supérieurs du méthane.

Les produits liquides provenant de la décomposition de la cire de Carnauba, condensés en même temps que l'eau, constituent une huile d'odeur un peu forte. Ils ont été traités par de la soude diluée afin d'enlever les produits acides qui auraient échappé à la destruction.

Après ce traitement, l'huile jaune et fluorescente a été fractionnée. Le début de la distillation a lieu vers 45°. On isole les fractions suivantes :

Fractions	Densité à 15°	Volume recueilli
45-150°	0,725	12cc
150-200	0,763	18
200-250	0,793	23
250-300	0,813	30
300-330	0,825	13
> 330°	»	13

La dernière fraction s'est prise en masse par refroidissement. Jetée sur un filtre et essorée à la trompe pour la débarrasser de l'huile qui la souille, elle abandonne des paillettes blanches qui, après purification fondent à 56-58° et présentent les caractères de la paraffine.

L'huile séparée a une couleur jaune avec une belle fluorescence verte. Ses caractères sont les suivants :

Densité à 15°...................	0,860
Viscosité spécifique à 20°	10
Viscosité Engler..	2,02

Les portions bouillant au-dessous de 330° sont liquides. Elles sont constituées par un mélange d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques. La présence des carbures aromatiques et naphténiques n'a pu être reconnue.

Nous avons examiné la proportion des divers constituants saturés et non saturés contenus dans chaque fraction :

Fractions	Non saturés 0/0	Saturés 0/0
45-150°	57	43
150-200	31	69
200-250	22	78
250-300	16	84
300-330	10	90

La proportion des carbures éthyléniques va en décroissant d'une manière régulière depuis les produits les plus volatils jusqu'aux corps les plus lourds.

La nature de ce liquide montre que l'on a affaire à un véritable pétrole artificiel formé d'un mélange d'hydrocarbures forméniques (partie prépondérante) et d'hydrocarbures éthyléniques.

On peut en isoler des huiles légères (éther et essence), du kérosène, des huiles lourdes et de la paraffine. Sauf les fractions bouillant au-dessus de 250° qui sont légèrement jaunes, toutes les portions plus volatiles sont incolores et leur odeur rappelle celle du pétrole naturel.

La transformation de 200 gr. de cire de Carnauba a fourni 127 gr. d'huiles, soit un rendement de 63 0/0 environ.

Nous avons effectué une décomposition analogue en nous servant de chlorure de magnésium comme catalyseur. La production d'hydrocarbures se fait également d'une manière régulière; mais la réaction est plus longue et il est nécessaire de faire un cohobage prolongé des produits.

Le fractionnement du liquide obtenu a donué les résultats suivants sur la teneur des diverses fractions en carbures saturés et non saturés:

Fractions	Non saturés 0/0	Saturés 0/0
45-100°	50	50
100-150	48	52
150-180	40	60
180-200	32	68
200-230	24	76
230-250	21	79
250-280	13	87
280-300	10	90
300-320	8	92
320-350	6	94

On voit encore une diminution progressive de la teneur en carbures éthyléniques à mesure que les fractions deviennent de plus en plus élevées.

Dans ce cas, la formation de charbon est moins importante que par le traitement avec le chlorure de zinc.

La *cire du Japon*, est produite par certains arbres, dits *arbres à cire*, de la famille des Anacardiées. Ils croissent au Japon et en particulier dans l'île de Kiousiou où son exploitation constitue la principale industrie. Cette cire fond entre 42 et 54°.

Sa composition chimique l'éloigne complètement des cires végétales. Elle est constituée en effet par un mélange de glycérides d'acides gras tel que l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachique. Aussi lui donne-t-on quelquefois le nom de *suif du Japon*.

Nous l'avons décomposée à la manière des corps gras liquides et solides en présence de chlorure de zinc fondu. A cet effet, 200 gr. de cire ont été chauffés progressivement au contact de 20 gr. de ce sel. L'eau qui se produit au début de la réaction produit, en refluant

sur la cire fondue, une mousse qui disparaît au bout de très peu de temps et la matière subit alors une destruction régulière avec formation d'eau, de gaz et d'huiles faciles à condenser.

On a recueilli en tout 105 gr. d'huiles, soit 52 0/0 du produit primitif.

Le thermomètre plougeant dans les vapeurs et marquant 260°, nous avons prélevé un échantillon de gaz qui a donné la composition suivante :

	0/0		0/0
CO^2	4	CH^4...........	27.3
CO........	18.4	H.............	46.9
C^nH^{2n}....	2.4	O....	0.1

On coustate une différence très nette entre cette composition et celle du gaz de la cire de Carnauba.

Il renferme une proportion notable d'oxyde de carbone. L'hydrogène et le méthane constituent les gaz les plus importants.

Le liquide condensé. séparé de l'eau, a été traité par de la soude diluée pour enlever les produits acides qui ont pu échapper à la décomposition. Après lavage à l'eau, une première rectification a séparé les fractions suivantes :

Fractions	Volume en cc.	Densité à 15°
60-150°	6	0,723
150-200	7	0,757
200-240	12	0,769
240-260	18	0,785
260-280	16	0,789
280-300	13	0,794
300-320	6	0,797

Il reste au-dessus de 320°, un résidu brun verdâtre qui se prend en masse par refroidissement par liltration à la trompe, on sépare une huile jaune à forte fluorescence verte et il reste sur le filtre une paraffine solide.

L'huile a une densité 0,878.

Viscosité spécifique à 20°	21,25
Viscosité Engler à 20°	3,55

La paraffine lavée à trois reprises à l'éther, de manière à la débarrasser complètement des huiles qui l'imprègneut, constitue des écailles blanches, brillantes, fondant à 70°.

L'examen des densités précédentes montre que l'on a affaire à des carbures à chaîne longue.

Les différentes fractions isolées ne contiennent ni carbures aromatiques, ni carbures cycloforméniques. Par contre, on trouve à côté des carbures forméniques des proportions plus ou moins importantes de carbures éthyléniques. Nous avons déterminé le pourcentage de ces derniers. Il est donné par le tableau suivant :

Fractions	Non saturés 0/0	Saturés 0/0
60-150°	49	51
150-200	29	71
200-240	15	85
240-260	11	89
260-280	10	90
280-300	8	92
300-320	8	92

Ces différentes fractions ont été ssumises à une rectification plus serrée de manière à obtenir des produits plus purs. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Fractions	Densité à 16°	Fractions	Densité à 16°
60-150°	0,728	260-270°	0,784
150-200	0,761	270-280	0,787
200-220	0,774	280-290	0,794
220-240	0,777	290-300	0,809
240-250	0,781	300-320	0,822
250-260	0,782	320-345	0,833

Ces densités sont voisines de celles des carbures forméniques et éthyléniques depuis les carbures en C^8 jusqu'aux carbures en C^{18}. Par suite de leur entraînement réciproque pendant la distillation, il est difficile de les isoler à l'état pur. D'autre part, il reste encore des traces de cétones qui ont échappé à la dislocation, comme l'indique la présence de faibles quantités d'oxygène.

Il résulte de ce travail que la cire du Japon se décompose d'une manière analogue aux corps gras en produisant des gaz et des liquides hydrocarbonés.

Les glycérides qui constituent cette cire sont d'abord saponifiés au contact du chlorure de zinc avec formation d'eau, d'acroléine et d'acides gras en C^{16}, C^{18}, C^{20}. Ceux-ci, décomposés à leur tour ont produit des hydrocarbures lourds qui ont subi par cracking, une destruction plus ou moins profonde suivant que la réaction a été conduite lentement ou rapidement.

Il en est résulté des hydrocarbures de plus en plus légers allant jusqu'aux gaz tels que le méthane et l'éthylène.

Mais en même temps une polymérisation des carbures éthyléniques formés a conduit à des produits très lourds qu'il est nécessaire de chauffer fortement si on veut les distiller.

En raison de la température à laquelle ils sont soumis ils perdent de plus en plus de l'hydrogène pour tendre vers le charbon.

En définitive, comme dans le cas de la cire de Carnauba, la cire du Japon produit par décomposition au contact de chlorure de zinc, un véritable pétrole à carbures forméniques et éthyléniques, constitué par de l'essence bouillant de 60 à 150°, du pétrole lampant, distillant de 150 à 290°, des huiles lourdes et de la paraffine.

Nous ajouterons que le lavage des gaz n'ayant pas été effectué, nous avons perdu de ce fait tous les produits légers entraînés.

N° 101. — Sur la désodorisation et la décoloration des phénols d'huiles de lignite; par M. A. MAILHE.

(25.5.1927.)

On trouve dans le Minervois de nombreux gisements de lignite. Certains d'entre eux sont remarquables par leur faible teneur en eau, qui est de 3 à 7 0/0. Ils sont utilisables pour produire du goudron, d'où l'on peut retirer une proportion importante d'huiles et de paraffines.

La distillation de ces lignites pratiquée à haute température ou au voisinage de 500°, fournit un goudron noir, épais, chargé d'eau, en même temps que des gaz renfermant de l'hydrogène sulfuré.

Ces lignites renfermant une forte proportion de soufre, il se forme pendant la carbonisation des dérivés sulfurés organiques qui passent dans le goudron et lui communiquent une odeur désagréable.

Lorsqu'on traite ce goudron dans un four déshydrateur on en sépare facilement l'eau; puis une distillation rapide permet d'isoler les huiles légères et les huiles lourdes.

Les *huiles légères*. sont fortement colorées. En traitant 1500 gr. de ces huiles par une dissolution de soude caustique de manière à séparer les composés phénoliques qu'elles renferment, puis décomposant la solution alcaline par l'acide chlorhydrique, on isole 290 gr. de produits phénoliques, soit environ 30 0/0. Leur rectification montre qu'ils bouillent entre 195° et 260°. La majeure partie passe à la distillation au-dessous de 210°. Elle est constituée par des crésols.

De 210° à 225°, on recueille environ 30 gr. de xylénols. En les traitant par de l'isocyanate de phényle, nous avons obtenu un phényluréthane bien cristallisé fondant à 103°. Il caractérise le *métaxylénol* 1.3.4.

CH^3

CH^3

OH

Il reste au-dessus de 225° une petite quantité de phénols supérieurs et une certaine proportion de produits acides de nature résineuse.

La rectification de la portion phénolique qui bout entre 195° et 210°, permet d'abaisser le point de départ de la distillation à 188° et de recueillir une très petite fraction passant entre 188° et 190°. Les différentes fractions obtenues ont été ensuite identifiées. En combinant la méthode de formation des phényluréthanes avec celle de la préparation des éthers méthyliques des phénols, nous sommes parvenus à identifier le phénol et les trois crésols dans la portion du distillat considéré.

Le phénol n'existe dans ces huiles qu'en très faible proportion. Le crésol ortho s'y trouve en quantité un peu plus forte. Ce sont

le para et surtout le métacrésol qui constituent la partie abondante de ces produits phénoliques.

Quant au métaxylénol-1.3.4, il paraît être unique dans la portion 208-215°. Dans tous les cas, les essais de cristallisation que nous avons essayé de produire, même après amorçage avec des xylénols cristallisés n'ont pas permis de déceler les autres xylénols.

Les *huiles lourdes* du goudron de lignite sont très épaisses et de couleur noire. Elles renferment encore une petite quantité d'huiles bouillant au-dessous de 260°, qui contiennent les phénols identiques aux précédents. Dans les huiles distillant après 260°, le traitement par la soude enlève une petite proportion de produits solubles. Si on les récupère par action de l'acide chlorhydrique, on isole des produits phénoliques très visqueux qui noircissent très rapidement.

Tous ces phénols, même après une rectification très soignée renferment une proportion importante de soufre, de l'ordre de 3 à 4 0/0, sous forme de sulfures et de composés thiophéniques qui leur communiquent une odeur très désagréable. En outre, ils ont une couleur rouge rubis qui s'accentue avec le temps. Il en résulte qu'ils sont inutilisables dans l'industrie chimique.

Nous avions montré antérieurement (1) que le chlorure stanneux en réagissant sur les essences de cracking produisait leur décoloration et les rendait inodores. Il nous a paru intéressant d'examiner si, par l'action du chlorure stanneux sur les phénols du lignite, il ne serait pas possible d'arriver à une décoloration et à une désodorisation de même nature. A cet effet, nous avons chauffé les portions phénoliques distillant entre 190° et 230° en présence de 10 0/0 de protochlorure d'étain.

On constate dès les premiers moments un dégagement d'hydrogène sulfuré qui se poursuit d'une manière permanente pendant plusieurs heures. En même temps, une partie du sel stanneux se modifie et se transforme en sulfure.

Lorsque le gaz sulfhydrique ne se produit plus qu'en faible quantité, on ajoute une nouvelle quantité de chlorure d'étain neuf au mélange et l'on chauffe encore pendant quelques instants. Il s'élimine du soufre pendant un certain temps. Finalement la réaction s'atténue de plus en plus.

Le liquide refroidi est décanté, lavé à l'eau à deux ou trois reprises, puis distillé. On obtient un produit rigoureusement incolore ne possédant plus que l'odeur des phénols.

Les crésols et le xylénol que nous avons isolés par rectification n'ont plus changé après deux années. Leurs densités sont exactement les mêmes, à la quatrième décimale près, aux densités des crésols et du métaxylénol purs.

Leur teneur en soufre est tombée de 3,4 0/0 à 0,5-0,6 0/0. Ils constituent des produits qui peuvent être utilisés au même titre que les crésols et xylénols du goudron de houille.

Quelles sont les réactions que produit le chlorure stanneux dans cette transformation des phénols bruts en phénols purs.

(1) A. MAILHE, *C. R.*, 1925, t. 81.

Pour l'élucider, nous avons examiné l'action exercée par le chlorure stanneux sur divers produits sulfurés qui peuvent exister dans les phénols ou dans les huiles de lignite.

Or, lorsqu'on chauffe du thiophène avec du chlorure stanneux humide dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on constate qu'il se détruit en dégageant de l'hydrogène sulfuré. De même, l'isoamylmercaptan, chauffé avec ce même sel, est décomposé en hydrogène sulfuré et amylène C^5H^{10}. Le cyclohexylmercaptan $C^6H^{11}SH$ se convertit également en cyclohexène avec départ d'hydrogène sulfuré.

Il est donc vraisemblable que ce sont les réactions de même nature qui se produisent avec les corps sulfurés qui accompagnent les phénols. Qu'ils soient de nature thiophénique ou des sulfures d'alcoyles, ils subissent une destruction profonde avec mise en liberté d'hydrogène sulfuré.

Quant à la décoloration des phénols, elle peut être expliquée par une réaction de même nature que celle qui a lieu pour les huiles de cracking. Il est vraisemblable que sous l'action du chlorure stanneux, ces produits colorés sur la nature desquels nous ne sommes pas fixés, se polymérisent et fournissent ces liquides épais qui restent dans le ballon avec le chlorure stanneux.

Dans ces réactions, le chlorure stanneux en présence de son eau de cristallisation se transforme partiellement en oxychlorure. Mais l'hydrogène sulfuré qui prend naissance le change aussi en sulfure d'étain marron que l'on retrouve au fond du ballon. On peut le reprendre par l'acide chlorhydrique concentré qui décompose le sulfure et la solution filtrée et évaporée fournit de nouveau le chlorure d'étain cristallisé qui peut servir pour une nouvelle transformation.

Nous avons examiné si les divers corps réducteurs pouvaient conduire à un résultat analogue. Le chlorure ferreux, en particulier ou bien la limaille de fer additionnée d'acide chlorhydrique réagissent à chaud sur les produits sulfurés qui souillent les phénols des huiles de lignite et produisent un abondant dégagement de gaz sulfhydrique. Mais on n'atteint pas une désulfuration aussi avancée que précédemment et la décoloration n'est jamais totale. Il est nécessaire de terminer la réaction avec une petite quantité de chlorure stanneux.

Le sesquichlorure de titane, la poudre de zinc, produisent aussi une désodorisation et une décoloration partielles des phénols du goudron de lignite. Mais elles ne sont pas aussi avancées qu'avec le chlorure stanneux qui s'est révélé jusqu'à présent comme le meilleur réactif.

Le procédé au chlorure stanneux est applicable à la désodorisation des huiles de lignite. Cependant, leur désulfuration totale n'est jamais complète. Malgré un traitement prolongé et répété d'une huile de lignite privée de ses phénols, par le chlorure stanneux, elle conserve une partie de ses produits sulfurés, tandis qu'elle acquiert après ce traitement une odeur agréable. Ces huiles renferment vraisemblablement des composés sulfurés sur lesquels le chlorure stanneux n'a aucune action.

N° 102. — Sur les produits cristallisés formés dans l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide et ses dérivés; par H. MAZOUREWITCH.

(9.3.1927.)

Dans un mémoire récent, consacré à l'étude de l'action des amines aromatiques sur la thiosemicarbazide et ses dérivés (1), j'ai signalé (voir introduction, type de réaction III), que les corps cristallisés, formés dans cette réaction, appartenaient « *probablement* » à la série de la *1.4-dihydro-1.2.4.5-tétrazine.* Conformément à cette manière de voir, les formules brutes de ces corps, ainsi que celles de leurs sels, ont été doublées.

L'un des motifs principaux, qui parlait en faveur de ces formules doubles, était la formation d'un corps cristallisé, F. 218-219° dans l'action de l'ortho-toluidine sur la monophényl-hydrazinedicarbonethioamide et dont les analyses semblaient indiquer la présence des deux radicaux phényle et tolyle.

Or, cette conception de la constitution de ces corps n'était pas sans évoquer quelques doutes, étant donné que tous ces corps étaient *incolores*, tandis que la 1.4-dihydro-1.2.4.5-tétrazine ainsi que la majorité de ses dérivés, sont des corps *colorés*. Il est vrai d'autre part, qu'on connaît également quelques dérivés de ce corps, qui sont dépourvus de coloration. C'est ainsi que la 1.4.di-phényl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tétrazine obtenue par Ruhemann (2), Pellizzari (3) et Bamberger (4) ainsi que son homologue, cristallise en aiguilles incolores (5).

Le moyen le plus simple d'établir la nature de ces corps consistait tout d'abord dans la détermination de leur poids moléculaire; le présent travail est consacré principalement à cette étude. Pour obtenir des résultats indiscutables, ces mesures ont été faites avec des dissolvants divers et aussi bien par voie ébullioscopique que cryoscopique. D'autre part, j'ai déterminé, par des dosages directs, la quantité et le caractère de l'*eau* que contiennent ces composés. Les analyses communiquées dans mon précédent mémoire ont été, généralement, faites avec des produits desséchés à l'air ou bien après un très court séjour dans le dessiccateur. Comme on le verra plus loin, ces corps contiennent 1 mol. d'eau qui s'élimine très facilement ; ce fait explique les résultats parfois variables des analyses ou le manque d'une molécule d'eau, comme par ex. dans le cas du corps P. F. 260-261°.

(1) MAZOUREWITCH, *Bull. Soc. ch.* (4), 1927, t. 41, p. 657.
(2) *J. chem. Soc.*, t. 53, p. 850; *D. ch. G.*, t. 30, p. 2869.
(3) *Gazz. chim. ital.*, t. 26, p. 430; *C. B.*, 1897, t. 58.
(4) *D. ch. G.*, t. 30, p. 1263.
(5) *J. ch. Soc.*, t. 57, p. 52.

Détermination du poids moléculaire et de la quantité d'eau de cristallisation des produits cristallisés.

1° *Produit cristallisé P.F. 297-300°, formé souvent comme sous-produit dans l'action des arylamines sur l'hydrazodicarbonethioamide.*

Comme je l'ai déjà signalé, ce corps est insoluble dans les dissolvants usuels; sa solubilité dans le phénol est également faible. C'est l'*eau* qui est le dissolvant le plus approprié; les mesures ont été faites avec des solutions pas trop concentrées (pas plus de 5gr.4 par litre), car autrement il se produit par refroidissement une abondante cristallisation.

Cryoscopie dans l'eau. — Subst., 0gr,1440; dissolvant, 26gr,7; abaissement cryoscopique, 0°,091; subst., 0gr,1368; dissolv., 24gr,9; abaiss. cryosc. 0°,09. Subst., 0gr,1368; dissolv., 29gr,85; abaiss. cryosc., 0°,75. — Trouvé : P. Mol. = 109.6, 112.5 et 113 (moyenne, 111.7). — Calc. pour $C^2H^4N^4S$: P. Mol. = 116.

Ce corps ne contient pas d'eau de cristallisation.

2° *Produit P. F. 260-261° formé dans l'action de l'aniline sur l'hydrazodithiocarbonamide, desséché à l'air.*

Cryoscopie dans le phénol (K = 72). — Subst., 0gr,1858; dissolv., 13gr,47; abaiss. cryosc., 0°,92. — Trouvé : P. Mol. = 107.9.

Dosage de l'eau de cristallisation (dessiccation à 100° jusqu'à poids constant). — Subst. 0gr,1342; H^2O, 0gr,0116. Subst. 0gr,345; H^2O, 0gr,0305. — Trouvé : H^2O 0/0, 8.64 et 8.85.

Cryoscopie du corps desséché dans le phénol. — Subst., 0gr,1787; dissolv., 13gr,52; abaiss. cryosc., 0°,50. Subst., 0gr,2985; dissolv. 13gr,52; abaiss. cryosc., 0°,849. — Trouvé : P. Mol. = 190.3 et 187.2.

Ebullioscopie du corps desséché dans l'acétone (appareil de Riiber). — Subst., 0gr,1195; dissolv., 12gr,9; élévation ébull., 0°,085. — Trouvé : P. Mol. = 186.3. — Calc. pour $C^8H^{10}N^4OS$ (ou $C^8H^8N^4S.H^2O$) P. Mol. = 210. — Calc. pour $C^8H^8N^4S$: P. Mol. = 192. — Calc. pour $C^8H^8N^4S.H^2O$: H^2O 0/0, 8.57.

3° *Produit P. F. 228-229° formé dans l'action de l'orthotoluidine sur l'hydrazodithiocarbonamide.*

Cryoscopie du corps desséché à l'air dans le phénol. — Subst., 0gr,1566; dissolv., 13gr,58; abaiss. cryosc., 0°,75. Subst., 0gr,2561; dissolv., 13gr,58; abaiss. cryosc., 1°,18. — Trouvé : P. Mol. — 110.7 et 112.25.

Ebullioscopie dans l'alcool méthylique. — Subst., 0gr,1522; dissolv., 15gr,05; élévat. ébull., 0°,065. — Trouvé : P. Mol. = 130.6.

Dosage de l'eau de cristallisation par dessiccation à 100° — Subst., 0gr,1657; H^2O, 0gr,0131. Subst., 0gr,9742; H^2O, 0gr,079. — Trouvé : H^2O 0/0, 7.90 et 8.10.

Ebullioscopie du produit desséché dans l'alcool méthylique. — Subst. 0gr,2732; dissolv., 17gr,67; élévat. ébull., 0°,08. — Trouvé : P. Mol. = 162.3.

Ebullioscopie du produit desséché dans l'acétone. — Subst., 0gr,1862; dissolv., 15 gr.; élév. ébull., 0°,105. Subst., 0gr,2790; dissolv., 20gr,35.

élév. ébull., 0°,115. Subst., 0gr,1512; dissolv., 15gr,41; élév. ébull., 0°,85. — Trouvé : P. Mol. = 202.1, 203.8 et 197.3.

Cryoscopie du produit desséché dans le phénol. — Subst., 0gr,1390; dissolv., 11gr,72; abaiss. cryosc., 0°,45. Subst., 0gr,2749; dissolv., 11gr,72; abaiss. cryosc., 0°,897. — Trouvé : P. Mol. = 189.7 et 188.2. — Calc. pour $C^9H^{12}N^4SO$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$) : P. Mol. = 224. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S$: P. Mol. = 206. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S.H^2O$: H^2O 0/0, 8.03.

4° *Produit P. F. 259-260° formé dans l'action de la métatoluidine sur l'hydrazodithiocarbonamide.*

Cryoscopie du produit séché à l'air dans le phénol. — Subst., 0gr,1361; dissolv., 14gr,33; abaiss. cryosc., 0°,55. Subst., 0gr,2648; dissolv., 14gr,33; abaiss. cryosc., 1°,10. — Trouvé : P. Mol. = 124.3 et 120.9.

Dosage de l'eau de cristallisation par dessiccation à 100°. — Subst., 0gr,2154; H^2O, 0gr,0164. — Trouvé : H^2O 0/0, 7.61.

Un échantillon de ce produit, conservé pendant très longtemps dans un dessiccatenr avait presque complètement perdu son eau de cristallisation (il n'en restait que 0,14 0/0).

Cryoscopie du produit desséché dans le phénol. — Subst., 0gr,1330; dissolv., 13gr,23; abaiss. cryosc., 0°,35. Subst., 0gr,2432; dissolv., 13gr,23; abaiss. cryosc., 0°,65. — Trouvé : P. Mol. = 206.8 et 203.6.

Ebullioscopie du produit desséché dans l'acétone. — Subst., 0gr,1357; dissolv., 9gr,84; élév. ébull., 0°,12. Subst., 0gr,2256; dissolv., 13gr,91; élév. ébull., 0°,16. Subst., 0gr,1228; dissolv., 13gr,49; élév. ébull., 0°,85°. — Trouvé : P. Mol. = 196.5, 173.3 et 183.1. — Calc. pour $C^9H^{12}N^4OS$ (ou $C^9H^{10}N^4S.H^2O$) : P. Mol. = 224. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S$: P. Mol. = 206.

5° *Produit P. F. 271-272° formé dans l'action de la paratoluidine sur l'hydrazodithiodicarbonamide.*

Cryoscopie du produit séché à l'air dans le phénol. — Subst., 0gr,1590; dissolv., 12gr,62; abaiss. cryosc., 0°,45. Subst., 0gr,3100; dissolv., 12gr,62; abaiss. cryosc., 0°,90. — Trouvé : P. Mol = 201.5 et 196.5.

Dosage de l'eau de cristallisation par dessiccation à 100°. — Subst., 0gr,1926; H^2O, 0gr,0038. — Trouvé : H^2O 0/0, 1.97.

Cryoscopie du produit desséché dans le phénol. — Subst., 0gr,1328; dissolv. 13gr,09; abaiss. cryosc., 0°,351. Subst., 0gr,2586; dissolv., 13gr,09; abaiss. cryosc., 0°,70. — Trouvé : P. Mol. = 208.1 et 203.2.

Ebullioscopie du produit desséché dans l'acétone. — Subst., 0gr,1692; dissolv., 16gr,27; élév. ébull., 0°,96. — Trouvé : P. Mol. = 185.2. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S$: P. Mol. = 206. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S.H^2O$: P. Mol. 224. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S.H^2O$: H^2O 0/0, 8.03.

6° *Produit P. F. 219-220° formé dans l'action de l'orthotoluidine sur la monophényl-hydrazinedithiocarbonamide.*

Dosage de l'eau de cristallisation par dessiccation à 100°. — Subst., 0gr,2622; H^2O, 0gr,0216. — Trouvé : H^2O 0/0, 8.23.

Cryoscopie du produit desséché dans le phénol. — Subst., 0gr,1306; dissolv., 12gr,79; abaiss. cryosc., 0°,349. Subst., 0gr,2327; dissolv.,

12gr,79; abaiss. cryosc., 0°,605. — Trouvé : P. Mol. = 210.6 et 216.5.

Il est à signaler que la dissolution de ce corps dans le phénol se fait plus facilement que celle des autres produits ci-dessus.

Analyse du produit desséché (d'après Carrasco-Plancher. — Subst., 0gr,1196; CO^2, 0g,2234; H^2O, 0gr,0522. Subst., 0gr,1210; CO^2, 0gr,2280; H^2O. — Trouvé : C 0/0, 50.93 et 51.38; H 0/0, 4.85. Calc. pour $C^{17}H^{18}N^8S^2$: C 0/0, 51,25; H 0/0, 4,52. — Calc. pour $C^8H^8N^4S$: C 0/0, 50.00; H^2O 0/0, 4.16. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S$: C 0/0, 52.43; H 0/0, 4.85. Calc. pour $C^{17}H^{18}N^8S^2.2H^2O$: H^2O 0/0, 8.29. P. Mol. = 434. Calc. pour $C^8H^8N^4S$: P. Mol. = 192. — Calc. pour $C^9H^{10}N^4S$: P. Mol. = 206.

Pour s'assurer que la dissolution des produits ci-dessus dans le phénol n'est pas accompagnée d'une réaction chimique, les solutions phénoliques ont été soumises à un entraînement à la vapeur jusqu'à élimination complète du phénol.

Les solutions aqueuses résiduelles ont donné par refroidissement des cristaux qui fondaient à la même température que les produits initiaux. La dissolution dans le phénol ne provoque donc aucune modification chimique de ces produits.

En comparant les résultats des déterminations des poids moléculaires on constate que dans tous les cas où le produit contenait de l'eau de cristallisation, les valeurs trouvées sont de moitié plus faibles que les valeurs théoriques.

Ce fait concorde exactement avec la présence dans la molécule de ces corps d'une molécule d'eau facilement éliminable ; pour obtenir les valeurs réelles des P. Mol., les chiffres trouvés doivent, par conséquent, être doublés.

En dehors de la détermination des poids moléculaires de ces produits, il existait un autre moyen de mettre en évidence la présence dans leurs formules des groupements $-CSNH^2$ et $-CS-NH-$.

Tchougaeff (6) a montré que les composés qui contiennent les groupes -CS-, $-NH^2$ et -NH- placés au voisinage immédiat les uns des autres, se colorent en *bleu* quand on les fond avec quelques gouttes de $(C^6H^5)^2CCl^2$. La masse formée se dissout également *en bleu* dans le benzène et le chloroforme. Tchougaeff a essayé cette réaction dans le cas de la thioarée, de la thiocarbanilide, de la thioacétamide ainsi que dans celui des xanthogènamides.

J'ai appliqué cette réaction aux corps cristallins étudiés ci-dessus, ainsi qu'à toutes les matières premières employées au cours de mon travail.

Le dichlorure de la benzophénone $(C^6H^5)^2CCl^2$ a été préparé par l'action de $AlCl^3$ sur un mélange de benzène et de tétrachlorure de carbone, d'après les indications de Bœseken (7). On obtient ainsi, par une simple distillation sous pression ordinaire, un mélange (P. Eb. = 292-295°) de de benzophénone et de son dichlorure, dont on peut se servir pour la réaction ci-dessus.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

(6) Tchougaeff, *D. Ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2482.
(7) Bœseken, *C. R.*, 1905, t. 1, p. 1248.

Produit étudié	Coloration du mélange de produit et de $(C^6H^5)^2CCl^2$ chauffé légèrement jusqu'à fusion.	Coloration du même mélange chauffé jusqu'à ébullition.	Coloration du C^6H^6 ou de $CHCl^3$ par le mélange.
Thiourée.	Bleu clair.	Bleue intense.	Solut. benzénique vert émeraude.
Diphényl-thiourée.	Bleue.	Bleue intense.	Solut. benzénique bleue.
Thiosemicarbazide.	Vert clair.	La solution est rouge, qui passe au brun café. Les vapeurs condensées sur les parois sont vertes. Odeur nette de H^2S.	Solution dans $CHCl^3$ vert émeraude.
Hydroazodithiodicarbonamide.	Jaune.	Vert intense; dégagem[t] de H^2S.	La solut. benzénique est verte.
Monophényl-hydrazodithiocarbonamide.	Vert émeraude.	Brune; les vapeurs condensées sont d'un vert sale.	La solut. benzénique est vert sale.
Produit P.F. 297-300°.	Jaune verdâtre.	Brune (par refroidissem[t] verte). Les vapeurs condensées sont vertes.	La solut. benzénique est d'un vert intense.
Produit P.F. > 370°.	Jaune verdâtre.	Couleur de café (vert par refroidissement). Les vapeurs condensées sont vertes.	La solut. benzénique est colorée en vert intense.

Produit P.F. 260-261°. (Action de l'aniline sur l'hydrazodithiodicarbonamide.)	Jaune orangé.	Couleur café (vert par refroidissement). Vapeur d'un vert sale.	La solut. dans $CHCl^3$ est vert sale.
Produit P.F. 228-229°. (Action de l'*o*-toluidine sur l'hydrazodithiocarbonamide.)	Jaune orangé.	Brun rouge. Les vapeurs sont d'un vert sale.	Solut. benzénique brune.
Produit P.F. 259-260°. (Action de la *m*-toluidine sur l'hydrazodithiodicarbonamide.)	Orangée.	Brun rouge. Les vapeurs condensées sont d'un vert sale.	La solut. dans $CHCl^3$ a une nuance vert sale.
Produit P.F. 272-273°. (Action de la *p*-toluidine sur l'hydrazodithiodicarbonamide.	Jaune orangé.	Brun café. Les vapeurs condensées sont d'un vert sale.	La solut. dans $CHCl^3$ est d'un vert sale.
Produit P.F. 219-220°. (Action de l'*o*-toluidine sur la phénylhydrazodithiodicarbonamide).	Jaune orangé.	Brun rouge. Les vapeurs condensées sont d'un vert sale.	La solut. dans $CHCl^3$ est d'un vert sale.

Dans tous les cas ci-dessus on constate un dégagement abondant de H^2S.

Comme le montre le tableau ci-dessus, cette réaction donne des colorations qui varient suivant la constitution du produit ainsi que suivant le degré de chauffage. Elle ne donne de colorations nettes que dans le cas des composés ayant une chaîne ouverte, avec des radicaux aromatiques ou acycliques. Dans le cas des corps cristallisés que j'ai étudiés, elle devient très peu nette, ce qui indique que ces corps possèdent vraisemblablement une constitution toute différente.

En se basant sur les déterminations des poids moléculaires, ainsi que sur les résultats des analyses, communiqués dans mon précédent mémoire, il devient actuellement possible d'établir avec certitude les formules brutes de ces composés.

C'est ainsi que le produit P. F. 297-300°, qui se forme comme sous-produit dans la majorité des cas, doit posséder la formule $C^2H^4N^4S$ (au lieu de $C^4H^8N^8S^2$). Ses sels possèdent les formules suivantes : $C^2H^3N^4SK$, $C^2H^3N^4S.Ag.4AgNO^3$, $(C^2H^3N^4S)^4Pb^2.PbO$ et $C^2H^3N^4S.HgCl$. Le produit P. F. 260-261°, formé dans l'action de l'aniline sur l'hydrazodithiodicarbouamide ou sur la monophényl-hydrazodithiodicarbonamide, doit posséder la formule $C^8H^8N^4S.H^2O$ (au lieu de $C^{16}H^{16}N^8S^2.2H^2O$). Les formules de ses sels sont $C^8H^7N^4SK$ et $C^8H^7N^4S.Ag.AgNO^3$. (On trouvera pour la dernière formule 46.05 0/0 Ag ce qui concorde mieux avec le résultat de l'analyse que la formule indiquée dans le mémoire précédent).

Les produits formés dans l'action de l'ortho- et de la méta-toluidine sur l'hydrazodithiodicarbonamide (P. F. 228-229° et 259-260°) doivent correspondre à la formule $C^9H^{10}N^4S.H^2O$ (au lieu de $C^{18}H^{20}N^8S^2.2H^2O$).

Le produit P. F. 272-273° formé dans l'action de la para-toluidine sur l'hydrazodithiocorbonamide possède une composition, exprimée par la formule $C^9H^{10}N^4S$ (au lieu de $C^{18}H^{20}N^8S^2$). La composition de son sel de Ag répond à la formule $(C^9H^9N^4S.Ag)^2.AgNO^3$ au lieu de $[C^{18}H^{18}N^8S^2)Ag^2.AgNO^3]$. Les formules de ses sels de K sont $C^9H^9N^4SK$.

Enfin, en ce qui concerne le produit P. F. 219-220° formé dans l'action de l'orthotoluidine sur la monophényl-hydrazinodithiodicarbonamide je conserve pour ce corps provisoirement et jusqu'à établissement définitif de sa constitution, l'ancienne formule $C^{17}H^{18}N^8S^2.2H^2O$, qui concorde le mieux avec les résultats des analyses, bien qu'elle soit en contradiction avec le résultat de la détermination du poids moléculaire.

En essayant d'élucider la constitution de ce corps j'ai fait la supposition qu'il était un mélange de parties égales du corps P. F. 260-261° (aniline + hydrazodithiodicarbonamide) et du produit P. F. 228-229° (*o*-toluidine + hydrazodithiodicarbonamide). Pour vérifier cette hypothèse, j'ai préparé un mélange de ces deux produits que j'ai recristallisé dans l'alcool dilué; on obtient ainsi des cristaux aiguillés d'un aspect tout à fait homogène. L'analyse a donné les résultats suivants : Subst., 0gr,2620 a donné par dessiccation à 100° 0gr,0220 H^2O. Subst. desséchée 0gr,1096; CO^2, 0gr,2050; H^2O, 0gr,0430. — Trouvé : C 0/0, 51.00; H 0/0, 4.36; H^2O 0/0, 8.39. — Calc. pour $C^{17}H^{18}N^8S^2.2H^2O$: H^2O 0/0, 8.29. — Calc. pour $C^{17}H^{18}N^8S^2$: C 0/0, 51.23; H 0/0, 4.53.

Or, le comportement de ce produit au cours du chauffage est tout à fait différent de celui du corps P. F. 219-220°. Le produit commence à suinter vers 216° et devient tout à fait transparent à 228° (c.-à-d. au même point que le produit P. F. 228-229°). Un mélange de ce produit avec le corps P. F. 219-220° fond à 218-220°. Ces résultats ne permettent pas de considérer ce mélange artificiel comme étant identique au produit P. F. 219-220°, d'autant plus qu'on serait obligé d'admettre que dans l'action de l'orthotoluidine sur la monophénylhydrazodithiodicarbonamide la moitié des radicaux phényles est remplacée par des groupes tolyles.

J'ai émis dans mon précédent mémoire l'hypothèse d'après laquelle l'hydrazodithiodicarbonamide donnerait tout d'abord le produit P. F. 297-300° (type de réaction III) et que ce dernier formerait avec les diverses amines aromatiques les produits cristallisés correspondants. S'il en était ainsi, le produit P. F. 297-300° isolé, aurait dû donner par chauffage avec les amines les mêmes produits cristallisés.

Afin de vérifier cette hypothèse, 0gr,4 de produit P. F. 297-300° ont été chauffés à l'ébullition avec 5 gr. d'aniline pendant deux heures. Le produit ne se dissout pas et on ne constate aucun dégagement de NH^3. L'aniline fut éliminée par entraînement à la vapeur d'eau et la solution résiduelle concentrée par évaporation Cette solution a déposé par refroidissement des cristaux colorés, que j'ai pu purifier par lavage à l'alcool qui enlève facilement l'impureté colorante. La quantité de cette dernière est d'ailleurs tout à fait insignifiante et les cristaux purifiés fondent à 297-300°, c.-à-d. à la même température que le produit initial. Bien que le manque de matière m'ait empêché de refaire cet essai avec d'autres amines, il démontre néanmoins suffisamment que le corps P. F. 297-300° n'est qu'un sous-produit de la réaction et qu'on ne peut nullement le considérer comme un produit intermédiaire dans la formation des autres produits cristallisés.

Il mérite d'autre part d'être signalé que les solutions hydro-alcooliques des sels potassiques de ces produits (obtenus par titrage de ces corps), abandonnées à un repos prolongé dans des vases ouverts, déposent de gros cristaux transparents et parfois colorés en jaune. Ces cristaux fondent à la même température que les produits initiaux, ne contiennent pas de métal et renferment de l'eau de cristallisation. L'acide carbonique de l'air suffit donc pour déplacer ces corps de leurs sels potassiques. *En tenant compte de l'ensemble des faits exposés ci-dessus, nous pouvons donner une nouvelle interprétation de la marche de la réaction étudiée, ainsi que de la constitution des corps formés, à l'exception toutefois de celle du corps P. F. 219-220°.*

D'après cette nouvelle interprétation l'hydrazodithiodicarbonamide réagirait tout d'abord avec *une seule molécule* d'amine aromatique, en donnant le dérivé monosubstitué correspondant.

$$NH^2\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH^2 + R\text{-}NH^2 \rightarrow$$
$$NH^2\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}R + NH^3$$

Ces dérivés monoarylés de l'hydrazodithiodicarbonamide (ainsi que l'hydrazodithiodicarbonamide elle-même ayant échappé à l'action de l'amine) donneraient ensuite, par élimination de H^2S, naissance à des composés hétérocycliques. Cette réaction se ferait donc d'après un type de réaction différent de ceux que j'ai signalés dans mon premier mémoire.

L'hydrazodithiodicarbonamide peut donner ainsi deux produits cycliques desmotropiques, dont chacun peut, à son tour, exister sous deux formes tautomères :

```
NH——N—H          
|    |              NH——N                N——N
S C  C-S  -> H²S +  |   ||          ou   ||  ||
 \  / \             S C   C-NH²     HS-C   C-NH²
(I) N—H  NH²          \ /                \ /
    |                  NH                 NH
    H
```

```
    NH————————NH                      NH——NH
    |          |                      |    |
(II) C         C S  ->  H²S + H²N-C        C S
   /    S                               \ /
H²N       H²N                            N

            NH——N
            |   |
   ou  H²N-C    C-SH
            \  /
             N
```

Les dérivés monoarylés de l'hydrazodithiodicarbonamide peuvent conduire à des corps homologues, formés d'après les deux schémas suivants :

```
      NH——N                     N——N
      |   ||                    ||  ||
(I) S C   C-NH²     ou     HS-C    C-NH²
       \ /                     \  /
        N                       N
        |                       |
        R                       R

      NH——NH                    N——NH
      |    |                    ||  |
(II) S=C   C-NH-R   ou     HS-C    C-NH-R
       \  /                    \  /
        N                       N
```

On peut donc attribuer au produit P. F. 297-300° la constitution soit d'un 1-hydro-3-amino-5-thio-1.2.4-triazol, soit celle d'un 1.2-dihydro-3-amino-5-thio-1.2.4-triazol, tandis que les corps provenant des dérivés monoarylés de l'hydrazodithiodicarbonamide seraient des 1-hydro-3-amino-4-aryl-5-thio-1.2.4-triazols (ou bien des 1.2-dihydro-3-arylamino-5-thio-1.2.4-triazols). Comme le montrent les schémas ci-dessus, on peut également envisager pour tous ces corps les formules mercaptaniques tautomères. Ce sont les recherches futures qui montreront quelle est la constitution pour laquelle il convient de se prononcer.

Conclusions.

1° Le type de réaction III mentionné dans mon précédent mémoire, ainsi que les points 2° et 3° de la conclusion doivent être abandonnés comme ne correspondant pas à l'ensemble des faits trouvés; les produits obtenus ne sont pas à envisager comme étant des dérivés de la 1.2.4.5-tétrazine;

2° Les produits, formés dans l'action des amines aromatiques sur l'hydrazodithiodicarbonamide et sur ses dérivés mono-arylés sont des dérivés du 1.2.4-triazol et ils se forment par élimination d'une molécule de H^2S;

3° Tous ces produits (à l'exception du corps P. F. 297-300° et celui P. F. 272-273° qui perdent probablement leur eau de cristallisation déjà au cours du séchage à l'air) cristallisent avec une molécule d'eau qui s'élimine soit par séchage à 100°, soit par un séjour prolongé dans le dessiccateur;

4° Tous ces produits possèdent un caractère acide. Dans le titrage, en présence de phénolphtaléine, un seul atome d'hydrogène est remplacé par un métal. Les sels potassiques sont décomposés par l'acide carbonique de l'air avec régénération des produits primitifs.

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de M. le professeur S. N. Reformatsky.

Laboratoire de Chimie organique
de l'Institut de l'Instruction publique, à Kieff

N° 103. — Sur une synthèse de l'acide o-nitrocinnamique et le comportement photochimique de cet acide; par Ioan TANASESCU.

(17.5.1927.)

Friedländer et Ostermayer (1) ont fait, pour la première fois l'observation que l'acide o-nitro-cinnamique se colore superficiellement, en rouge, sous l'influence de la lumière solaire.

Plus tard, Sachs (2) en établissant la règle que les substances qui ont dans leur molécule le groupement :

H
C=
N=O
O

sont photochimiquement actives, mentionne aussi l'acide o-nitrocinnamique comme sensible à la lumière.

(1) *D. ch. G.*, t. 14, p. 1918.
(2) *D. ch. G.*, t. 37, p. 3426.

Pour des raisons théoriques qui seront exposées dans un prochain mémoire, j'ai cru intéressant d'établir le mécanisme de cette réaction photochimique.

A l'occasion de cette étude, en modifiant un peu les données de la littérature j'ai réussi à obtenir l'acide *o*-nitro-cinnamique avec un rendement presque quantitatif, en appliquant la réaction de Perkin. On sait que la méthode préparative indiquée actuellement par la littérature consiste dans la nitration directe de l'acide cinnamique, opération qui est assez incommode.

S. Gabriel (3) obtient cet acide avec un rendement de 2/3 de celui théorique, en appliquant la réaction de Perkin, à partir de l'*o*-nitrobenzaldéhyde et de l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium anhydre.

En modifiant les conditions de travail, j'ai réussi à obtenir cet acide, par la même méthode avec un rendement quasi quantitatif. Voici ces conditions :

10 gr. *o*-nitrobenzaldéhyde, 15 gr. anhydride acétique et 5 gr. acétate de sodium anhydre, finement pulvérisés sont mélangés dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux terminé par un tube de $CaCl^2$. On chauffe au bain d'huile 16 h. à la température de 190°. Pendant la nuit, on peut interrompre la chauffe, ayant soin de vérifier que le contenu du ballon est parfaitement préservé contre l'humidité.

On laisse ensuite refroidir, et on fait bouillir plusieurs minutes la masse compacte avec une solution concentrée de CO^3Na^2. On filtre, et la solution acidulée par HCl laisse déposer l'acide *o*.nitro-cinnamique. Rendement environ 95 0/0.

L'acide obtenu de la sorte est tellement pur, qu'une seule recristallisation de l'alcool, suffit pour que son point de fusion soit celui donné par la littérature (240°).

La simplicité de la synthèse aussi bien que la pureté de la substance obtenue font de cette synthèse la meilleure méthode de préparation de l'acide *o*-nitro-cinnamique.

Le comportement photochimique de l'acide o-nitro-cinnamique.

Une solution d'acide *o*-nitro-cinnamique (on peut utiliser l'alcool éthylique, l'acétone, la pyridine, l'éther acétique, etc.), insolée, se colore rapidement en rouge intense. En prolongeant l'insolation plusieurs semaines, la solution n'accuse plus aucun changement. Par l'évaporation du solvant on récupère la plus grande partie de l'acide inaltéré, à côté d'une masse visqueuse, rouge, qu'on ne peut pas faire cristalliser.

On obtient les mêmes résultats, en insolant une solution aqueuse d'acide *o*-nitro-cinnamique et de CO^3Na^2 mol. pour mol.

Le fait caractéristique de ces transformations photochimiques, en solution, c'est la grande vitesse initiale de la réaction et son ralentissement rapide après quelques heures d'insolation. En effet, la quantité de substance rouge obtenue après quelques heures

(3) *D. ch. G.*, t. 19, p. 1608.

d'insolation est presque la même que celle obtenue après plusieurs semaines d'insolation. L'explication la plus probable de ce comportement, me semble être la suivante : Les radiations actives dans cette transformation sont les radiations comprises entre vert et ultra-violet. Or, la coloration rouge que reçoit la solution, même après une courte insolation, empêche l'activité de ces rayons. J'espère qu'on pourra éviter cet inconvénient à l'aide de « sensibilisateurs » appropriés. Pour le moment, j'ai réussi à élever le rendement de cette réaction photochimique, de la manière suivante : au lieu de faire l'insolation sur des solutions, on expose l'acide à l'état solide, finement pulvérisé et en très minche couche, directement à la lumière solaire, ayant soin de mélanger intimement le plus souvent possible, la poudre insolée.

Après une insolation d'environ un mois (env. 5 gr. de substance) on traite la poudre qui est à présent rouge, avec de l'éther éthylique. Le produit de transformation photochimique s'y dissout complètement. On filtre. On a de la sorte une solution éthérée rouge intense. On distille complètement l'éther. Il reste une masse rouge, visqueuse, qui est constituée dans sa majeure partie par le produit de transformation photochimique. A côté de celui-ci se trouve aussi une petite quantité d'acide *o*-nitro-cinnamique. Pour les séparer, on dissout la masse visqueuse dans de l'alcool éthylique. L'acide *o*-nitro-cinnamique y est très peu soluble à froid, et reste à l'état cristallin, tandis que le produit de transformation photochimique est très soluble dans ces conditions. On filtre. En répétant cette opération, on obtient une solution rouge intense qui ne contient que le produit de transformation photochimique. Celui-ci se présente sous la forme d'une substance visqueuse qui ne peut pas être cristallisée mais qui, laissée en repos plusieurs jours, finit par durcir, et prend l'aspect d'une masse vitreuse, cassante et rouge, à P. F. 120°, avec ramollissement préalable.

La substance ainsi purifiée, fut analysée. Les données analytiques, montrent qu'il s'agit d'un isomère de l'acide *o*-nitro-cinnamique, ayant la formule brute : $C^9H^7O^4N$.

Analyse. — I. — Subst., 0gr,1127 ont donné : 0gr,2316 CO^2 et 0gr,0372 H^2O. II. — Subst., 0gr,1080 ont donné : 7cc,1 N^2 humide, à 19°,5 et 734,6. — Trouvé : C 0/0, 56,04 ; H 0/0, 3,66 ; N 0/0, 7,27. — Calculé pour $C^9H^7O^4N$: C 0/0, 55,96 ; H 0/0, 3,62 ; N 0/0, 7,25.

Vu le mécanisme général des réactions photochimiques de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, et spécialement des substances du type :

```
      H  H
      C—C-R
     //
  /\/
 ||  |
  \/\
     N  O
        O
```

il me paraît très probable que la substance formée par cette isomé-

risation photochimique, est l'acide oxy-isatogénique suivant :

H OH
C
C-COOH
N
O

Le phénomène a un caractère assez général, car, des transformations photochimiques analogues ont été étudiées par Pfeiffer (4). En effet, celui-ci, en insolant le dinitro-2.4-chloro-stilbène et le dinitro-2.4-tolane, obtient le nitro-6-phényl-2, isatogène. Outre les chiffres analytiques et les analogies citées plus haut, le comportement physico-chimique de la nouvelle substance, plaide aussi pour la structure que je lui attribue. En effet, cette substance a un caractère acide très prononcé, se dissolvant dans les alcalis et la soude aqueuse. Au dessus de son point de fusion, elle se décompose avec dégagement de CO^2. Se dissout aussi dans l'acide sulfurique conc., avec une coloratiou brune (l'acide *o*-nitro-cinnamique se dissout dans l'acide suif. conc. avec une coloration bleue, caractéristique). La solution sulfurique versée dans beaucoup d'eau, laisse déposer après quelque temps une substance rouge brique. L'acide oxy-isatogénique, se comporte, par conséquent, d'une manière parfaitement analogue à l'acide isatogénique (5) qui, dans les mêmes conditions, laisse déposer l'isatine. A cause de la petite quantité de substance que j'ai eu à la disposition, je n'ai pas pu identifier la substance qui se dépose de la solution sulfurique de l'acide oxy-isatogénique.

Des recherches sont en cours sur le comportement photochimique de l'acide *o*-nitrocinnamique lui-même et aussi de ses dérivés, et spécialement de son éther et de son amide.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.

N° 104. — Condensation des cyclohexanones et des aldéhydes aromatiques. Processus d'alcoylation des cyclohexanones; par MM. R. CORNUBERT et H. LE BIHAN.

(25.5.1927.)

Les recherches effectuées par l'un de nous en collaboration avec M. A. Haller, ont montré que l'aldéhyde benzoïque se combine à diverses cétones sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant des combinaisons qui ont été considérées comme pouvant être du type tétrahydropyronique; ces cétones sont les α.α'-diméthylcyclopentanoue et hexanone, l'α.α'-méthyléthylcyclohexanone, l'α-mé-

(4) *Ann. Chem.*, t. **411**, p. 72.
(5) *D. ch. G.*, t. **14**, p. 1741.

thylcyclohexanone (1). Une première généralisation a été effectuée par l'un de nous et M. Borrel; elle a conduit à des dérivés de même nature qui ont été engendrés par l'α-méthylcyclopentanone et la thuyone d'une part, l'α-méthyl-α'-benzylcyclohexanone d'autre part. Cependant certaines cyclohexanones n'ont pas fourni de dérivés de ce type; ce sont l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone, l'α.α'-dibenzylcyclohexanone, la menthone (2).

La condensation des cétones des types -CH^2-CO-CHR- et -CHR-CO-CHR'- avec l'aldéhyde benzoïque en combinaison tétrahydropyronique n'étant pas générale, nous avons voulu examiner le comportement de cyclohexanones de chargement en α plus élevé que les groupes méthyle et éthyle, de manière à établir les limites de cette réaction. Comme α-monoalcoylcyclohexanone nous avons utilisé la γ-méthyl-α-*n*-propylcyclohexanone et comme cyclohexanone disubstituée en α et α', la γ-méthyl-α-*n*-propyl-α'-benzylcyclohexanone. La première s'est comportée comme la menthone et ne nous a pas donné de combinaison « tétrahydropyronique », la seconde en a fourni une (nous ne savons naturellement pas si cette dernière est un corps pur ou un mélange d'isomères).

Deux autres combinaisons « tétrahydropyroniques » ont encore été isolées. L'un de nous a montré, en collaboration avec M. A. Haller, que la méthylation de l'α-méthylcyclohexanone et de l'α-méthylcyclopentanone ainsi que l'éthylatiou de l'α-méthylcyclohexanone, se faisaient dissymétriquement pour 85-95 0/0 et symétriquement pour 15-5 0/0 (3). Or, Martine a indiqué que la méthylation de la menthone doit donner l'α-méthyl-α'-isopropyl-β-méthylcyclohexanone. c'est-à-dire une cétone substituée en α et α' (4). Il devenait nécessaire de voir si des groupes autres que les groupes méthyle et éthyle allaient se comporter comme ces derniers. Nous avons donc allylé l'α-méthylcyclohexanone et la γ-méthylcyclohexanone et avons étudié la composition de l'α-méthylallylcyclohexanone et de la γ-méthyl-α-diallylcyclohexanone ainsi obtenues. Nous en avons déterminé la constitution par l'action de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, dans les deux cas après transformation du groupe allyle en groupe propyle normal par hydrogénation catalytique (5). Ici encore nous avons observé que la

(1) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39** p. 1622 et 1724; 1927, t. **41**, p. 367. Dans le premier de ces mémoires, une erreur d'impression s'est glissée; à la page 1625, 1re ligne, lire méthyl*éthyl*cétone au lieu de méthylcétone. A la bibliographie donnée dans ce premier mémoire il y a lieu d'ajouter un travail de Goldschmiedt et Knöpfer [*Mon.*, 1897, t. **18**, p. 437] qui ont obtenu une combinaison tétrahydropyronique dans la condensation de la benzylméthylcétone et de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de la potasse aqueuse à 8 0/0.

(2) R. Cornubert et Ch. Borrel, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 294.

(3) A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 1724; 1927, t. **41**, p. 367.

(4) Martine, *Annales de chimie*, 1904, (8), t. **3**, p. 49.

(5) Ces hydrogénations ont été réalisées les unes avec du nickel à la pression atmosphérique et à la température de 60-70° au sein de l'alcool, les autres avec du noir de platine. Ces dernières ont été effec-

substitution se fait avant tout dissymétriquement car, à côté de petites quantités de combinaisons « tétrahydropyroniques » provenant évidemment de l'α-méthyl-α'-*n*-propyl- et de la γ-méthyl-α.α'-di-*n*-propylcyclohexanone, nous avons obtenu des quantités abondantes de combinaison benzylidénique de la cétone α.α'-disubstituée (6).

Nous avons tout d'abord préparé ces deux cétones par action du bromure d'allyle sur les cétones sodées ; mais bientôt nous avons substitué le chlorure au bromure d'allyle (7). L'étude de la constitution de ces cétones au chlorure nous a montré qu'elles étaient plus riches en dérivé symétrique que les cétones au bromure ; avec l'α-méthylcyclohexanone nous avons alors préparé une nouvelle quantité d'α-méthylallylcyclohexanone en allylant à l'iodure et nous avons constaté que cette cétone à l'iodure était identique à la cétone au bromure ainsi qu'il ressort du tableau suivant (8) :

Cétone au	α-Méthylallylcyclohexanone isomère		γ-Méthyl-α-diallylcyclohexanone isomère	
	αα	αα'	αα	αα'
Chlorure	80 0/0	20 0/0	75 0/0	25 0/0
Bromure	88	12	88	12
Iodure.........	88	12	»	»

Une généralisation de ce fait s'impose avant de faire mention de certaine interprétation ; d'ailleurs il est nécessaire, au préalable, de voir si la formation du groupe géminé ne serait pas le résultat d'une transposition.

De plus, avec les γ-méthyl-α-diallylcyclohexanoues au chlorure et au bromure, nous avons été amenés à faire une autre constatation. Lorsqu'on fait réagir une cétone sur une aldéhyde, la majeure partie de la cétone se condense avec l'aldéhyde, mais une petite quantité de cette cétone est retrouvée inaltérée. Nous avons observé dans un cas que cette cétone résiduaire est nettement plus riche en

tuées par M. Vavon, auquel nous adressons tous nos remerciements, alors que notre installation de catalyse par la méthode de Brochet n'était pas encore en fonctionnement. Les nickels utilisés par nous sont ce que Brochet appelait des catalyseurs formiques. L'un de nous reviendra plus tard avec M. Borrel sur la méthode de préparation qui a été adoptée.

(6) Ainsi une α.α'-di-*n*-propylcyclohexanone donne encore une combinaison tétrahydropyronique tandis que l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone n'en a pas fourni. La comparaison n'est évidemment pas absolue puisque les deux cycles ne sont pas identiques.

(7) Nous devons ce chlorure d'allyle à l'amabilité de M. Freyss et le prions de bien vouloir trouver ici nos vifs remerciements.

(8) Le calcul a été effectué de la même façon que précédemment ; par suite les mêmes réserves s'imposent (voir référence n° 1).

cétone symétrique que la cétone initiale comme le montrent les nombres suivants :

	Cétone			
	au chlorure		au bromure	
	Initiale	Résidu	Initiale	Résidu
Cétone αα......	85 0/0	35 0/0	89 0/0	84 0/0
Cétone αα'.....	15	65	11	15

Ce point exige une vérification dans d'autres cas.

Enfin, ayant eu besoin de condenser la γ-méthyl-α-*n*-propylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du méthylate de sodium pour préparer le dérivé benzylidénique correspondant, nous avons trouvé, à côté de ce dernier, un dérivé oxybenzyle dont le CO avait été réduit en CHOH par le méthylate, substance contenant par conséquent le squelette -CH(C^3H^7)-CHOH-CH-CHOH-C^6H^5. Ce résultat, déjà signalé par Tétry avec la β-méthylcyclohexanone (9) a encore été retrouvé par nous avec la γ-méthyl-α-allylcyclohexanone (10). La concentration en méthylate semble avoir une grosse influence sur le rendement en dérivé oxybenzyle hydrogéné (11).

I. — Constitution de l'α-méthylallylcyclohexanone.

A) *Préparation.* — Tous détails concernant l'allylation des cyclohexanones ayant été donnés précédemment (12), nous ne parlerons de la préparation des cétones qui font l'objet de ce mémoire que dans la mesure où des renseignements nouveaux pourront être fournis.

L'action de l'amidure de sodium sur l'α-méthylcyclohexanone au sein de l'éther est très vive, mais celle de l'halogénure est très variable ; le chlorure ne réagit pas à froid mais seulement à chaud (on a chauffé pendant 10 heures), le bromure agit vivement à froid et l'iodure très vivement dans les mêmes conditions. Les rendements respectifs en α-méthylallylcyclohexanone passant à 99-100° sous 19 mm. ont été de 33 0/0 pour le chlorure, 35 0/0 pour le bro-

(9) Tétry, *Bull. Soc. chim.*, 1902 (3), t. **27**, p. 302.

(10) Il devient bien vraisemblable que le composé fondant à 143-144° obtenu précédemment avec l'α-méthylcyclohexanone, est un corps de ce type (A. Haller et R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. **39**, p. 1638.

(11) Ce résultat est analogue à celui signalé par Vorländer et Kunze à propos de l'influence de la concentration en soude en solution aqueuse sur la nature des produits de condensation de la cyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque (*D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2078.)

(12) R. Cornubert, *Ann. de Chimie*, 1921 (9), t. **16**, p. 141.

mure et de 16 0/0 seulement pour l'iodure. Avec celui-ci nous avons en effet obtenu des produits de condensation extraordinairement visqueux pour 22 0/0 contre 3-4 0/0 avec le chlorure et le bromure, ces derniers engendrant des produits de condensation seulement très visqueux. Le chlorure et le bromure d'allyle conviennent donc tout particulièrement. Les constantes ont été trouvées identiques à celles précédemment fournies (12) (13).

B) *Hydrogénation.* — L'hydrogénation de la cétone au chlorure a été faite avec un catalyseur nickel, celle de la cétone au bromure avec du platine, celle de la cétone à l'iodure avec du nickel (14).

C) *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — La cétone hydrogénée (1 mol.) a été mélangée avec l'aldéhyde (1 mol.) et dans le mélange on a fait passer de l'acide chlorhydrique à — 15° à saturation, puis on a abandonné le mélange à lui-même pendant 48 heures. Le liquide est devenu finalement visqueux et rouge brun foncé. Le traitement habituel (reprise au carbonate de sodium, traitement à la soude, fractionnement ou entraînement à la vapeur) a été pratiqué.

a) *Cétone au chlorure.* — La condensation de 19 grammes de cétone a permis de récupérer 2 gr. de cétone inaltérée et a fourni 16 gr. d'un liquide jaunâtre passant à 197-199° sous 20 mm. et un résidu de distillation pesant $5^{gr},5$ dont il a été extrait à l'alcool $3^{gr},1$ de cristaux blancs fondant à 135-136° (c.).

b) *Cétone au bromure.* — Le traitement de 30 gr. de cétone a fait récupérer 4 gr. de cette dernière et a donné 32 gr. d'un liquide jaune citron un peu visqueux passant à 203° sous 25 mm. qui ont fourni 29 gr. de cristaux blancs fondant à 25°, 4 gr. d'un produit

(13) Avant d'avoir mis au point la méthode d'analyse à l'aldéhyde benzoïque, nous avions essayé de fractionner l'oxime de la cétone d'alcoylation et avions porté à 52° le point de fusion de l'oxime; le nombre précédemment donné était 49° (12).

(14) Avec cette dernière cétone, l'opération n'a pas été aussi aisée qu'avec la cétone au chlorure. Bien que des catalyseurs s'empoisonnent pour des raisons qui n'apparaissent généralement pas, nous noterons qu'un premier catalyseur a très rapidement perdu son activité, un deuxième ayant par contre aisément terminé l'hydrogénation. Un seul catalyseur avait suffi pour l'hydrogénation de la cétone au chlorure. Ceci est peut-être en liaison avec le fait que les différentes fractions provenant de l'opération à l'iodure se teintent rapidement en jaune orangé.

Puisque nous parlons d'empoisonnement de catalyseur, nous signalerons le fait suivant. Notre appareil d'hydrogénation, monté depuis plusieurs mois, comporte naturellement un récipient dans lequel nous enfermons l'hydrogène, envoyé au tube laboratoire par une pression d'eau. A cette eau qui n'a pas été renouvelée depuis 8 mois, nous avons, au début de l'hiver, ajouté de la glycérine pour éviter le gel et le bris de l'appareil. Or, tout récemment, nous avons eu l'occasion de constater, au cours d'hydrogénation de composés qui seront étudiés dans un autre mémoire, que cette eau glycérinée présentait une odeur plus que nette d'acide sulfhydrique. Par conséquent l'hydrogène envoyé au corps à saturer et au catalyseur, contenait au moins des traces d'hydrogène sulfuré. Nous tenions à signaler que nos hydrogénations au nickel n'en ont pas été entravées.

jaune extrêmement visqueux passant à 280-330° sous 25 mm. et un résidu de 2 gr., masse résineuse fortement colorée. Par reprise à l'alcool la portion 280-330° a abandonné 1gr,45 de cristaux bruts qui ont finalement fondu à 136-137° (*c.*) (1gr,2). De la même manière la masse résineuse noire a donné 1gr,4 de cristaux bruts qui ont finalement fondu à 135-136° (*c.*) en conservant une teinte à peine chamoisée (1gr,0).

c) *Cétone à l'iodure.* — La condensation de 19 gr. de cétone a donné 2 gr. de cétone récupérée, 18 gr. de combinaison benzylidénique, 1gr,75 de cristaux de pyronique brute qui ont donné finalement 1gr,50 de cristaux purs fondant à 135-136° (*c.*).

D. — *Etude des corps ainsi obtenus.* — a) *Corps fondant à 25°.* — L'analyse de ce corps a montré qu'il représente la benzylidène-α.α-méthyl-*n*-propylcyclohexanone (trouvé H 0/0, 9,29; C 0/0, 84,31; théorie pour $C^{17}H^{22}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 84,29).

b) *Corps fondant à 136-137°.* — L'analyse a conduit à la formule d'une combinaison « tétrahydropyronique » (trouvé : H 0/0, 8,29; C 0/0, 82,69; théorie pour $C^{24}H^{28}O^2$: H 0/0 8,04; C 0/0 82,76). Le poids moléculaire a donné le nombre 331 pour une théorie de 348 (mat. 0,7376, benzène 40,53, $\Delta t = 0°,275$). Ce corps cristallise du benzène sans entraîner de molécule de solvant de cristallisation.

II. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur la γ-méthyl-α-*n*-propyl- et la γ-méthyl-α-allylcyclohexanone; constitution de la γ-méthyl-α-diallylcyclohexanone.

A. — *Préparation de ces cétones.*

Le point de départ de tout le travail qui est résumé dans ce deuxième chapitre, est constitué par les dérivés mono et diallylés de la γ-méthylcyclohexanone obtenus par la méthode à l'amidure de sodium.

L'allylation de la γ-méthylcyclohexanone (15) a encore été effectuée d'une part avec le chlorure d'allyle, d'autre part avec le bromure d'allyle. Ici encore le chlorure n'a réagi qu'à chaud (on a fait bouillir pendant 10 heures) le bromure à froid (on a fait bouillir pendant 3 heures). Comme il a déjà été indiqué (12) on obtient ainsi de premier jet un mélange de cétone inaltérée, de cétone monoallylée et de cétone diallylée dont on sépare la cétone inaltérée par battage au bisulfite de sodium et fractionnement. Jusqu'à présent le battage avait été effectué à la main, mais, dans le but de le rendre plus efficace, nous avons réalisé une agitation à la machine; ceci nous a montré que la γ-méthyl-α-allylcyclohexanone donne lentement une combinaison bisulfitique, masse difficile

(15) Cette cétone avait été préparée par l'un de nous en 1914 et avait été conservée à la lumière depuis cette époque. Au moment de son utilisation en 1926, elle était colorée en jaune et contenait 5 0/0 de γ-méthylcyclohexylidène-γ-méthylcyclohexanone : $Eb_{17} = 155\text{-}158°$; $n_D^{20} = 1{,}4950$, oxime = F. 155°. Ces constantes sont celles données par MM. Godchot et Taboury [*Bull.*, 1920, (4), t. **27**, p. 352.

à obtenir bien sèche, s'altérant rapidement à l'air avec régénération de la cétone. Nous avons par suite éliminé la majeure partie de la γ-méthylcyclohexanone inaltérée par une agitation de cinq minutes à la machine.

Le rendement en dérivé monoallylé ($Eb_c^{16} = 105\text{-}106°$) a été de 35 0/0 avec le chlorure et de 16 0/0 avec le bromure. Les produits de condensation ont représenté 16 0/0 avec le chlorure et 13 0/0 avec le bromure (16).

Les résidus d'obtention de la cétone monoallylée ont servi à la préparation de la cétone diallylée dont nous avons isolé deux échantillons, l'un au chlorure, l'autre au bromure; ces deux échantillons ($Eb_{21} = 131°$) ont présenté les mêmes constantes entre eux et avec le corps déjà isolé au bromure par l'un de nous (12). Cette cétone diallylée a donné une oxime (12); nous en avons de plus, avec la cétone au bromure, préparé la semicarbazone qui fond à 198°, soit 203° (*c*) (trouvé : N 0/0 16,9; théorie pour $C^{14}H^{23}ON^3$: 16,9 (17).

B. — Hydrogénation des cétones mono et diallylées.

L'hydrogénation du dérivé monoallylé a été effectuée avec du nickel, celle du dérivé diallylé au chlorure avec du nickel, celle du dérivé diallylé au bromure avec du noir de platine; aucune d'entre elles n'a conduit à un phénomène digne de remarque.

La γ-méthyl-α-*n*-propylcyclohexanone a déjà été préparée par l'un de nous (12); la γ-méthyl-α-di-*n*-propylcyclohexanone, au contraire, ne l'avait pas encore été. Elle présente les constantes suivantes (analyse, trouvé : H 0/0, 12,61; C 0/0, 79,54; théorie pour $C^{13}H^{24}O$: H 0/0, 12,24; C 0/0, 79,59).

Cétone	
au chlorure	au bromure
$Eb_c^{22} = 129\text{-}131°$	$Eb_c^{20} = 129\text{-}129°,5$
»	$d_4^{16} = 0,8925$
$n_D^{17,5} = 1,4586$	$n_D^{16} = 1,4600$
»	R.M. trouvé 60,15
»	— calculé 60,04

Sur la cétone au bromure nous avons fait l'oxime qui fond à 70° et bout à 164-168° sous 26 mm. (trouvé : N 0/0, 6,90; théorie pour $C^{13}H^{25}ON$: N 0/0, 6,65) et la semicarbazone qui fond à 185°,5 soit 190° (*c.*) (trouvé : N 0/0, 16,7; théorie pour $C^{14}H^{27}ON^3$: 16,6 (17).

C. — Condensation de la γ-méthyl-α-n-propylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque.

a) *Condensation sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — 40 gr. de cétone (1 mol.) ont été mélangés à 27gr,5 d'aldéhyde

(16) Ces produits de condensation sont un mélange de plusieurs corps.

(17) Ceci n'avait d'autre but que de voir si cette cétone donne et une oxime et une semicarbazone. Ces points de fusion n'ont en effet qu'une valeur très relative, puisque ces cétones sont des mélanges de deux isomères au moins.

(1 mol.) et l'ensemble a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après deux jours d'abandon à basse température, le produit était devenu visqueux et avait pris une coloration rouge foncé; le traitement habituel a été pratiqué. Finalement, par distillation sous 15 mm., nous avons eu les portions suivantes ;

X-190......	3 gr.	205-225......	3 gr.
190-205......	43	Résidu......	4

La redistillation de la fraction 190-205° a donné 24 gr. d'un liquide jaune peu visqueux passant à 194-196° sous 16 mm. et dont l'analyse correspond sensiblement à celle du dérivé benzylidénique cherché (trouvé : H 0/0, 9,05; C 0/0, 83,52 : théorie pour $C^{17}H^{22}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 84,29). Nous avons essayé de caractériser ce corps en faisant sa semicarbazone, mais avec les plus grandes difficultés, nous avons eu quelques milligrammes d'une substance fondant à 162-163° qui, par mélange avec la semicarbazone de la combinaison benzylidénique préparée avec le méthylate de sodium, fondant à 161°, a fondu à 143-145°. Une microanalyse de ce corps, fondant à 162-163° a montré qu'il ne répond d'ailleurs pas à la formule $C^{18}H^{25}ON^{2}$ du composé fondant à 161°; N 0/0 trouvé 15,8; théorie, 14,05.

Dans la portion 205-225° et dans le résidu nous avons recherché une combinaison tétrahydropyrouique éventuelle par traitement à l'alcool puis par différents solvants, enfin par un long abandon en provoquant de fréquents frottements, mais nous n'avons pu en extraire la moindre trace; un essai de formation de semicarbazone de cette combinaison tétrahydropyronique n'a pas davantage donné de dérivé cristallisé.

b) *Condensation sous l'influence du méthylate de sodium.* — Dans l'espoir de pouvoir identifier le composé azoté obtenu dans l'opération précédente, nous avons condensé la γ-méthyl-α-*n*-propylcyclohexanone avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence du méthylate de sodium. Deux opérations ont été réalisées.

Dans la première 20 gr. de cétone ont été mélangés à 13gr,5 d'aldéhyde et au mélange a été ajoutée une solution de 3 gr. de sodium dans 50 cc. d'alcool méthylique. Une coloration jaune s'est développée et il y a eu dégagement de chaleur; au bout d'une heure tout était pris en masse. Après 15 heures de contact le traitement habituel a été pratiqué. Finalement on a obtenu 6 gr. de substance inaltérée et 17gr,5 d'un liquide passant à 199-205° sous 16 mm.: au bout de deux jours ce dernier a abandonné des cristaux dont il a été isolé, à l'état pur, 1gr,3 fondant à 150°.

Dans la deuxième opération 36 gr. de cétone et 24 gr. d'aldéhyde ont été traités par 5 gr. de sodium dissous dans 80 cc. d'alcool méthylique (la solution de méthylate était donc un peu plus concentrée). La prise en masse ne s'est produite qu'au bout de 24 heures. Nous avons obtenu 8 gr. de produits inaltérés, 21 gr. de matière passant à 197-199° sous 17 mm. et 10 gr. de résidu. Au bout de 12 heures la fraction 197-199° avait cristallisé en partie tandis que le résidu était pris en masse. On a ainsi obtenu par essorage 2 et 3gr,8 de cristaux bruts : par recristallisation dans l'alcool, nous

avons eu 4gr,5 de cristaux blancs fondant à 150° dont l'analyse a donné des nombres en accord avec la formule $C^{17}H^{26}O^2$ (trouvé : H 0/0, 10,06; C 0/0, 77,65; théorie : H 0/0, 9,92; C 0/0, 77,86). De ce corps nous avons pu faire un dérivé diacétylé en chauffant avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium pendant 30 minutes au reflux; par cristallisation dans l'éther de pétrole, ce dérivé diacétylé s'est présenté en cristaux fondant à 86° (trouvé : H 0/0, 8,78; C 0/0, 72,69; théorie pour $C^{21}H^{30}O^4$: H 0/0, 8,66; C 0/0, 72,83). A ce dérivé fondant à 150° nous accorderons la formule I qui nous paraît vraisemblable :

(I) C^6H^5-CHOH—[cycle : CH³, CHOH]—C^3H^7 (II) C^6H^5-CHOH [cycle : CH³, CHOH]—C^3H^7

Le résidu d'essorage des cristaux du produit I a donné un liquide jaune distillant à 197-199° sous 16 mm., que l'analyse a révélé être la benzylidénique cherchée, mais souillée d'une impureté, vraisemblablement le corps I (trouvé : H 0/0, 9,14; C 0/0, 83,21; théorie pour $C^{17}H^{22}O$: H 0/0, 9,09; C 0/0, 84,29). De 9 gr. de cétone nous avons obtenu 2 gr. de semicarbazone fondant à 161° (trouvé : N 0/0, 14,00; théorie pour $C^{18}H^{25}ON^3$: N 0/0, 14,05).

D. — *Condensation de la γ-méthyl-α-allylcyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque.*

20 gr. de cétone et 13gr,5 d'aldéhyde ont été traités par 3 gr. de sodium dissous dans 75 cc. d'alcool méthylique pur. Il a été obtenu d'une part 0gr,75 d'un solide blanc assez soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud, fondant à 135°, d'autre part 12g,5 d'un liquide jaune distillant à 202-203° sous 17 mm.

Le corps fondant à 135° peut répondre à la formule II (trouvé : H 0/0, 9,31; C 0/0, 78,23; théorie pour $C^{17}H^{24}O^2$: H 0/0, 9,23; C 0/0, 78,46) mais nous n'avons malheureusement pas eu suffisamment de matière pour en faire le dérivé diacétylé; le corps distillant à 202-203° sous 17 mm. est la combinaison benzylidénique, mais souillée du composé solide (trouvé: H 0/0, 8,55; C 0/0, 84,11; théorie pour $C^{17}H^{20}O$: H 0/0, 8,33; C 0/0, 85,00). Ce produit lipuide (12 gr), traité par le chlorhydrate de semicarbazide, ne nous a donné que 0gr,8 de cristaux de semicarbazone fondant à 141° (trouvé : N 0/0, 14,4; théorie pour $C^{18}H^{23}ON^3$: 14,2.

E. — *Constitution de la γ-méthyl-α-diallylcyclohexanone.*

Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette cétone a été transformée en dérivé dipropylé; nous examinerons successivement la constitution de la cétone au chlorure et celle de la cétone au bromure.

a) *Constitution de la cétone au chlorure.* — 25 gr. de γ-méthyl-α-

di-*n*-propylcyclohexanone ont été mélangés à 14 gr. d'aldéhyde et l'ensemble a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après 48 heures de contact le mélange était visqueux et avait acquis une teinte rose. Après le traitement classique il a été récupéré 5 gr. de cétone inaltérée et il a été obtenu 20 gr. d'un liquidejaune passant à 200-230° sous 17 mm. et 5 gr. de résidu de distillation. Ce résidu, repris à l'alcool bouillant, s'est intégralement dissous; l'élimination du solvant a alors conduit à une résine qui n'a tout d'abord pas donné de cristaux, mais qui, mise en présence de germes obtenus dans l'opération au bromure, a engendré une cristallisation assez abondante qui a conduit à l'obtention de 0gr,9 de cristaux blancs fondant à 138°. Après de nombreuses cristallisations dans l'alcool le point de fusion a pu être remonté à 140° mais il n'a pas été possible d'atteindre le nombre 142° fourni par le produit correspondant obtenu avec la cétone au bromure. Cependant le point de fusion à l'épreuve du mélange de ces deux corps a donné 140-141°.

Les 5 gr. de cétone régénérée ont été soumis à une nouvelle condensation avec l'aldéhyde dans les conditions ordinaires. Le mélange est resté fluide et a donné naissance à des cristaux. Finalement il a été obtenu 1gr,8 d'un liquide jaune passant à 200-230° sous 18 mm., et 4gr,5 de résidu. Ce dernier, repris par l'alcool bouillant, n'a pas laissé le moindre insoluble et l'élimination du solvant a conduit à une résine; abandonnée à elle-même, elle n'a pas donné de cristaux; mais après quelques jours d'abandon et par une nouvelle reprise à l'alcool bouillant, une cristallisation s'est déclanchée qui en une semaine a grandement progressé (18). Finalement il a été obtenu 1gr,5 de cristaux bruts qui ont conduit à des cristaux fondant à 140°. La cétone résiduaire est donc beaucoup plus riche que la cétone initiale en cétone symétrique.

b) *Constitution de la cétone au bromure.* — 31 gr. de cétone ont été mélangés à 15gr,5 d'aldéhyde et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°. Après abandon de 2 jours à basse température on obtient un produit visqueux de couleur brune. Le traitement habituel a fait récupérer 6 gr. de cétone, 26 gr. d'un liquide jaunâtre passant à 200-230° sous 18 mm. et 4gr,5 de résidu. La redistillation de la portion 200-230° a donné 20 gr. d'un liquide jaune clair assez visqueux passant à 214°,5-216° sous 16 mm. La reprise du résidu à l'alcool bouillant a, par refroidissement, conduit à des cristaux dont il a été isolé 0gr,8. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool il a été obtenu 0gr,35 de cristaux blancs très peu solubles dans l'alcool froid, peu solubles dans l'alcool bouillant et très solubles dans le benzène froid, fondant à 142° soit 145° (c.) en une masse vitreuse reprenant lentement l'état cristallin.

Les 6 gr. de cétone récupérés ont été condensés de nouveau avec 3 gr. d'aldéhyde et il a été isolé 0gr,6 d'un mélange d'aldéhyde et de cétone, 4gr,5 de combinaison benzylidénique brute qui ont donné 2 gr. de benzylidénique pure et 1gr,2 de résidu (de point d'ébulli-

(18) La même difficulté d'isolement a été rencontrée avec les « tétrahydropyroniques » de l'α-méthylcyclopentanone et de la thuyone (R. Cornubert et Ch. Borrel, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 294).

tion supérieur à 235° sous 24 mm. De ce dernier il a été isolé à l'alcool 0gr,45 de tétrahydropyronique brute qui a conduit à des cristaux fondant à 145° (*c*).

c) *Nature des corps ainsi obtenus.* — Le liquide passant à 215-216° sous 16 mm. représente la combinaison benzylidénique de la γ-méthyl–α-di-*n*-propylcyclohexanone (trouvé : H 0/0, 9,89; C 0/0, 84,10; théorie pour $C^{20}H^{28}O$: H 0/0, 9,85; C 0/0, 84,50).

Le solide fondant à 145° (*c*.) est la combinaison tétrahydropyronique de la γ-méthyl-α-*n*-propyl-α′-*n*-propylcyclohexanone (trouvé : H 0/0, 8,82; C 0/0, 82,97; théorie pour $C^{27}H^{34}O^2$: H 0/0, 8,72; C 0/0, 83,09). Nous nous sommes assurés de l'ordre de grandeur du poids moléculaire car nous n'avions pas assez de matière pour une détermination précise; il a été trouvé 350 pour une théorie de 390.

III. — Action de l'aldéhyde benzoïque sur la γ-méthyl-α-benzyl-α′-*n*-propylcyclohexanone.

Cette cétone a été préparée par hydrogénation catalytique de la γ-méthyl–α-benzylidène-α′-*n*-propylcyclohexanone. Comme nous l'avons vu précédemment, cette combinaison benzylidénique n'a pu être obtenue pure; nous avions espéré éliminer son impureté en passant par sa semicarbazone, mais cette dernière a été obtenue avec un si mauvais rendement que nous avons dû abandonner notre projet.

L'hydrogénation a été très facilement réalisée en milieu alcoolique en employant un nickel formique comme catalyseur. La cétone cherchée bout à 189°,5 sous 14 mm. (trouvé : H 0/0, 10,02; C 0/0, 82,85; théorie pour $C^{17}H^{24}O$: H 0/0, 9,83; C 0/0, 83,60). Cette cétone n'étant pas pure, comme il fallait s'y attendre d'ailleurs, nous avons voulu en obtenir un dérivé cristallisé, mais nous n'avons pu préparer ni oxime ni semicarbazone (19).

Nous avons donc été contraints de traiter ce produit impur (5 gr.) par l'aldéhyde benzoïque (2gr,5) et l'acide chlorhydrique à — 15° à saturation. Le traitement habituel nous a fait récupérer 0gr,9 d'aldéhyde et 2gr,5 de cétone passant à 190-215° sous 20 mm., puis isoler 0gr,9 d'une matière résineuse passant à 270° sous la même pression et un résidu de 1gr,6. La portion passant à 270°, reprise par l'alcool bouillant, a laissé déposer des cristaux blancs qui, après recristallisation dans l'alcool, ont fondu à 172°. Le résidu a fourni des cristaux identiques mais ils ont conservé une teinte légèrement chamoisée.

Ce composé fondant à 172° est la combinaison « tétrahydropyronique » de la cétone étudiée (trouvé : H 0/0. 7,81 ; C 0/0 84,63; théorie pour $C^{31}H^{34}O^2$: H 0/0, 7,76; C 0/0, 84,93). Nous n'avons malheureusement pas disposé d'une quantité suffisante de matière pour en prendre le poids moléculaire.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(19) De même Semmler (*D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 236) a montré que la benzylmenthone (β-méthyl-α-benzyl-α′ isopropylcyclohexanone) ne donne ni oxime ni semicarbazone.

N° 105. — Quelques notes sur l'hydratation du nopinène. III. Comparaison de l'hydratation du pinène et du nopinène; par M. G. AUSTERWEIL.

(12.5.1927)

Le mécanisme de l'hydratation (et de l'isomérisation) du nopinène à l'aide d'acides organiques à chaud a été étudié par l'auteur dans un mémoire antérieur (1). Dans cette étude, on a émis l'opinion que le limonène qui se produit dans cette réaction ne semblait pas se former selon la réaction indiquée par le schéma suivant ;

Formation du limonène.

et que la réaction de la formation du limonène devait surtout être représentée par le schéma :

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1732 et suiv.

parce que la réaction de la formation du limonène était monomoléculaire (2).

Certaines observations nouvelles semblent indiquer qu'on peut être amené à modifier cette opinion, non pas en ce qui concerne le fait qu'elle est monomoléculaire, mais en ce qui concerne le fait qu'il faut que le nopinène soit d'abord isomérisé en pinène avant de donner du limonène.

S'il était vrai que le nopinène donne, avec des acides organiques à chaud, d'abord du pinène, et que celui-ci ensuite se transforme en limonène, la vitesse de cette réaction, et le rendement en limonène à partir du pinène pur d'une part, et du pinène obtenu au courant de la réaction à partir du nopinène d'autre part, devraient être identiques. Pour vérifier ceci, on a comparé le pinène et le nopinène, en soumettant le premier aux mêmes investigations que l'on a fait subir auparavant au nopinène. Le pinène pur employé dans ces essais a été obtenu par isomérisation d'un nopinène très pur, d'après la méthode de l'auteur, décrite antérieurement (3).

Influence du rapport acide-pinène sur le rendement en éthers de bornyle et en terpènes monocycliques. — Les essais ont été faits d'une façon identique à ceux faits pour le nopinène (l. c.) avec le résultat suivant : A 125° C.-130° C, et pour une durée de réaction de 30 h. entre l'acide benzoïque et le pinène, on a obtenu comme rendements en bornéol :

Avec 1 mol. d'acide	pour 1 mol. de pinène	...	9,9 0/0	de bornéol
— 2	— 1	—	...	15,3	—
— 3	— 1	—	...	17,7	—

Si nous comparons le graphique indiquant la corrélation de ces résultats (*fig.* 1) avec la courbe correspondante du nopinène (*fig.* 2)

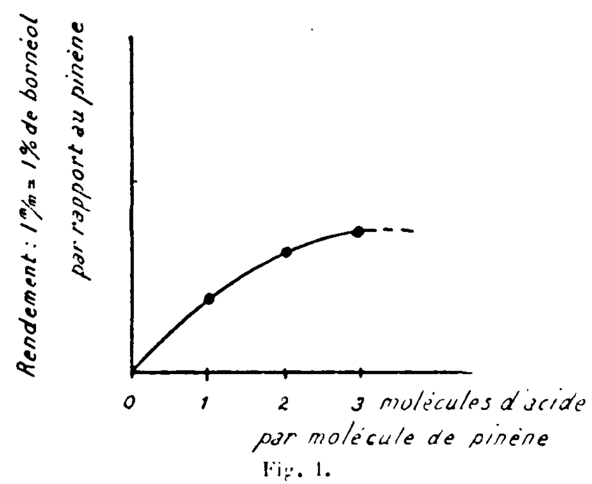


Fig. 1.

(2) Il faut prendre en considération que le nopinène semble se transformer préalablement en pinène (*Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1721) ce qui est aussi une réaction monomoléculaire.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1643.

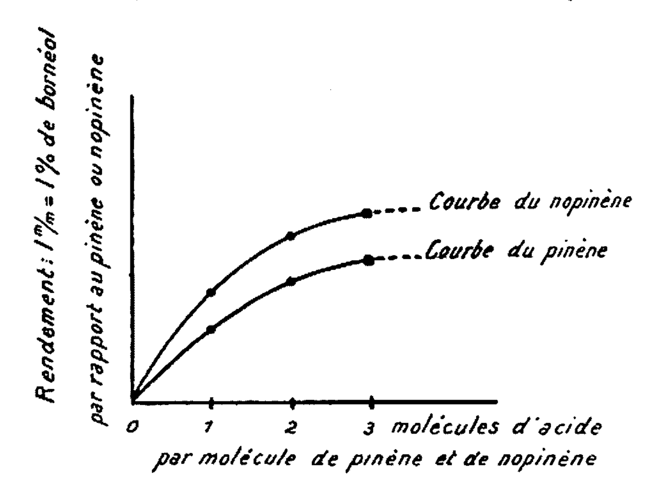


Fig. 2.

nous pourrons constater que l'allure de la réaction entre le pinène et les acides organiques à chaud est analogue à celle entre le nopinène et les mêmes acides dans les mêmes conditions d'expérience.

Toutefois, pour le pinène, les rendements en éthers de bornyle sont nettement inférieurs, ce qui confirme nos observations décrites antérieurement (1).

Si d'autre part, nous étudions les rendements en limonène à partir du pinène dans ces réactions, et dans les mêmes conditions que nous l'avons fait pour le nopinène, nous obtenons, en limonène

Pour 1 mol. d'acide par mol. de pinène :
Rot. des terpènes.... — 39°48' = 0,1 0/0

Pour 2 mol. d'acide par mol. de pinène :
Rot. des terpènes.... — 41°12' = 6,1 0/0

Pour 3 mol. d'acide par mol. de pinène :
Rot. des terpènes.... — 43°15' = 11,6 0/0

En représentant ce résultat graphiquement (*fig.* 3) nous verrons que l'on obtient une droite, comme au cas du nopinène, indiquant que la réaction entre le pinène et les acides est toujours monomoléculaire, lorsqu'il s'agit de la formation du limonène.

Cette droite, comparée avec celle relatant dans les mêmes conditions les rendements en limonène à partir du nopinène, nous verrons que les rendements en limonène sont bien inférieurs avec le pinène.

Or, si la formation du limonène, lors de l'action d'acides organiques sur le nopinène était uniquement due au pinène, obtenu à partir du nopinène (donc à la réaction représentée sous le numero II nous aurions dû trouver dans notre *fig.* 3, une droite A', partant du point O, et parallèle à la droite A (*fig.* 5).

Puisque ceci n'est pas le cas, et qu'au contraire, le rythme de la

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1946.

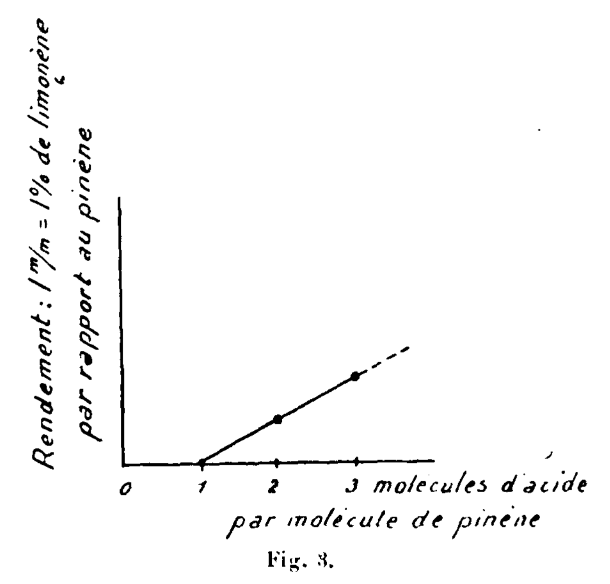


Fig. 3.

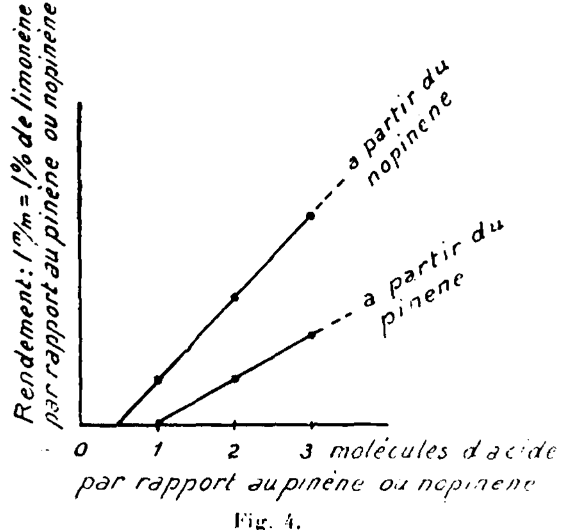


Fig. 4.

formation du limonène à partir du pinène est bien inférieur au rythme de sa formation à partir du nopinène, il est évident que lors de l'action des acides sur le nopinène, le limonène se forme autrement et plus vite qu'à partir du pinène.

Il y a donc deux possibilités de formation de limonène à partir du nopopinène : 1° Ou bien le nopinène formé intermédiairement, à partir de l'éther de l'homonopinol, agit à l'état naissant plus complètement et plus vite avec l'excès d'acide présent, ou bien 2° le limonène ne se forme pas en passant par le pinène.

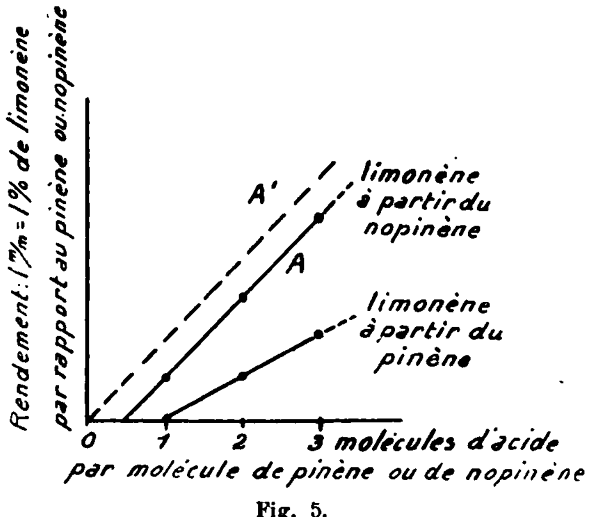
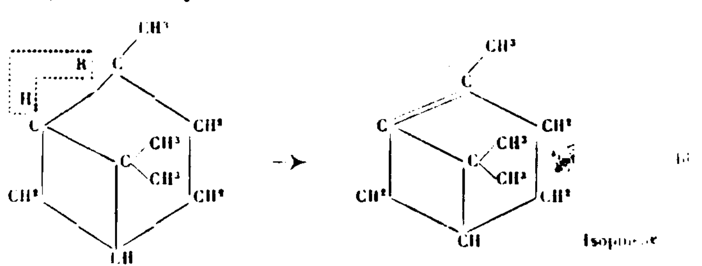


Fig. 5.

Nous pourrons donc, selon cette deuxième hypothèse, puisque la formatiou intermédiaire des éthers de l'homonopinol (éthers de l'hydrate de pinène) est plus que probable, envisager la formation intermédiaire, à partir de ce corps, de l'isopinène (d'ailleurs inexistant) de Zelinsky :

et ce corps, qui doit, d'après la théorie de Bredt, être absolument instable, réagit immédiatement avec une molécule d'acide par la rupture de sa liaison poutale :



pour donner du limonène. Ces deux réactions semblent être plus

rapides que la formation du pinène et la rupture de la liaison pontale du pinène seul.

La formation du limonène et des dérivés des terpènes monocycliques en général à partir du nopinène pourrait donc être représentée par les schémas suivants :

(V)

Ether de l'hydrate de pinène ou du bromonopinol (Hypothétique).

(VI)

Isopinène de Zelinsky (Hypothétique)

(VII)

Limonène.

La formation des éthers de bornyle à partir du pinène, comme il ressort des *fig.* 1 et 2, semble être analogue à la formation de ces dérivés à partir du nopinène, elle est bimoléculaire ; en effet, en essayant de calculer la constante de réaction K de l'équation :

$$\frac{[C^{10}H^{16}][C^6H^5COOH]}{[C^{10}H^{17}O.CO.C^6H^5]} = K$$

selon la méthode indiquée antérieurement, nous avons déterminé la teneur en éthers de bornyle de la masse réactionnelle résultant du traitement d'une molécule de pinène avec différentes quantités d'acide benzoïque pendant 30 h. à 125° C-130° C.

Nous avons trouvé :

(1)	Pour 1	mol. d'ac.	par mol.	de pinène.	8,6 °/₀	d'éthers de bornyle
(2)	— 2	—	—	— .	5,9	—
(3)	— 3	—	—	— .	8,1	—

Si nous désignons avec *b* la quantité d'acide qui réagit, avec *a* la quantité de pinène et avec *c* la quantité d'éthers formée, nous avons l'équation générale :

$$\frac{ab^2}{c} = K$$

Pour l'équation 1) *a* sera : 0,5-0,0453 c'est-à-dire 0,465 ; *b* sera 0,5-0,041, c'est-à-dire 0,459, et *c* sera 0,086, ce qui donnera pour *K* : *1,14*.

Pour l'équation 2) *a* sera : 0,33-0,047, c'est-à-dire : 0,283 ; *b* sera 0,66-0,042, c'est-à-dire : 0,618, et *c* sera 0,089, ce qui donnera pour *K* : *1,21*.

Pour l'équation 3) *a* sera : 0,25-0.043, c'est-à-dire : 0,207 ; *b* sera 0,75-0,038, c'est-à-dire : 0,712, et *c* sera 0,081, ce qui donne pour *K* : *1,28*.

Nous voyons donc, que la constante K pour les trois réactions est assez stable, aux erreurs d'expérience près. Il en ressort que la réaction entre le pinène et des acides organiques à chaud pour la formation d'éthers de bornyle est aussi bimoléculaire, comme la réaction entre le nopinène et les mêmes acides, avec la différence qu'avec le pinène, la réaction est bien plus incomplète. Ceci confirme nos observations antérieures.

Conclusions : 1° Le limonène obtenu lors de la réaction entre acides organiques et nopinène à chaud ne semble pas provenir du pinène formé intermédiairement ; 2° le pinène donne avec des acides organiques, une réaction bimoléculaire pour la formation des éthers de bornyle et monomoléculaire pour son isomérisation en limonène, mais les vitesses de ces réactions sont inférieures aux vitesses de réaction entre le nopinène et les mêmes acides.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie Landaise de la Gemme.)

N° 106. — Action des substances à méthylène actif sur les quinones ; par Mircea V. IONESCU.

(16.5.1927.)

Comme nous l'avons montré dans des notes antérieures (1), les dérivés contenant des systèmes conjugués hétérogènes asymétriques peuvent additionner des substances à méthylène actif.

Et comme les quinones appartiennent à ces types de dérivés, autant comme propriétés, que comme manière de les formuler, on doit s'attendre *a priori* à ce que également ces substances réagissent avec celles à hydrogène mobile méthyléniques ; cette manière de réagir doit correspondre aux transformations suivantes :

(1) Mircea Jonescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, p. 18-49.

a) Disparition du noyau quinonique et formation de l'hydroquinone substituée :

```
        O......                                          OH
        ||                                               |
        C                   O                            C
      /   \\                ||                         /   \\          O
.....HC     CH              C—                       HC     CH         ||
     ||     ||   + H²C<          →                   ||     |         C—
     HC     CH.....         C—                       HC     CH-CH<
       \\   /                ||                         \   /          C—
        C                                                C              ||
        |                                                ||
   .....O                                                O
```

```
                              OH
               O              |
               ||             C
             —C             /   \\
                 >CH-C        CH             |
ou     →     —C       ||      |              C—
               ||     HC      CH-CH<
                        \   //               C—
                          C                  ||
                          |                  O
                          OH
```

b) Réapparition du noyau quinonique substitué, par oxydation de l'hydroquinone-dérivé correspondent :

```
        OH                                  O
        |                                   ||
        C                                   C
      /   \\                              /   \
    HC     CH        ||                 HC     CH        ||
    ||     |         C—        →        ||     ||        C—
    HC     C-CH<                        HC     C-CH<
      \   //         C—                   \   /          C—
        C            ||                     C            ||
        |            O                      ||           O
        OH                                  O
```

```
             OH                                         O
 O           |                              O           ||
 ||          C                              ||          C
—C         /   \\                          —C         /   \
   >CH-C         CH        ||                 >CH-C      CH        ||
—C     ||        |         C—       →      —C     ||     ||        C—
 ||    HC        C-CH<                      ||    HC     C-CH<
         \     //          C—                       \   /          C—
           C               ||                         C            ||
           |               O                          ||           O
           OH                                         O
```

En effet, la quinone réagit avec l'acétylacétone et donne comme dernier produit de la réaction une substance, qui pourrait corres-

pondre au diacétyl-dioxy-indacène (I), ou à son dihydrodérivé (II) :

```
              CH3-CO                              CH3CO
      H      H     |                      H2    H     |
      C      C     C                      C     C     C
    /  \\  /  \\  /  \\                 /  \\  //  \\  /  \\
HO-C      C      C      C-OH      HO-C      C      C      C-OH
    \\    |      |     /              \\    |      ||    /
      \\  /C\\  /C\\  /                  \\  /C\\  /C\\  /
(I)   C      C      C                     C      C      C   (II)
      |      H      H                     |      H      H2
    CH3-CO                              CH3CO
```

selon que la fermeture du cycle (2) a lieu après ou avant l'oxydation de l'hydroquinone-dérivé, formé à l'état intermédiaire.

La composition centésimale trouvée, ainsi que la coloration, montre que la substance obtenue dans cette réaction correspond au diacétyl-dioxy-indacène (I).

On obtient cette substance de la manière suivante : 3gr,25 de quinone (1 mol.) et 6 gr. d'acétylacétone (2 mols) sont dissons dans 12 cc. pyridine. On bouche le ballon ; immédiatement la réaction commence et le mélange s'échauffe fortement. On refroidit et on laisse reposer pendant deux jours. On filtre ensuite le diacétyl-dioxy-indacène qui s'est formé et s'est déposé de la solution : celui-ci lavé sur le filtre à l'alcool froid et ensuite à l'alcool bouillant se présente comme une poudre cristalline vert foncé fondant au-dessus de 300°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,0988 ; CO^2, 0gr,2582 ; H^2O, 0gr,0403 : C 0/0, 71,30, H 0/0, 4,53. — II. Subst., 0gr,1103 ; CO^2, 0gr,2892 ; H^2O, 0gr,0443 : C 0/0 71,50 ; H 0/0, 4,46. — Calculé pour $C^{16}H^{12}O^4$: C 0/0, 71,60 ; H 0/0, 4,48.

Propriétés : La substance est peu soluble dans la plupart des dissolvants organiques ; pourtant elle est facilement soluble dans la pyridine et le nitrobenzène, légèrement chauffés, avec une coloration violette améthyste fluorescente. Si l'on dilue par l'alcool la solution pyridique ou nitrobenzénique de la substance et que l'on ajoute immédiatement une solution aqueuse de KOH 20 0/0, la coloration améthyste de la solution vire au vert et après quelque temps se dépose le sel de potassium à l'état de flocons verts.

Des recherches ultérieures auront comme but l'étude des produits de transformation de cette substance.

De la même manière que l'acétylcétone se comportent toutes les substances à méthylène actif β.β-dicarbonyliques, β-céto-éthyléniques et β-céto-iminiques, à savoir l'éther acétylacétique, la benzoylacétone, l'indanedione, la phényl- et la diméthyl-dihydrorésorcine, la phényl-méthyl-pyrazolone et ses analogues, la biindone, etc. Dans tous ces cas, comme on le verra, les réactions ont lieu très facilement, avec une grande vitesse et avec dégagement de chaleur.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Cluj, Roumanie.)

(2) Rabe, *Ann.*, t. 313, p. 164, et W. Borsche, *Ann.*, 1910, t. 375, p. [illegible] ont montré que les cétones méthylées ayant dans la position 5 ou 6 un groupement carbonyle, donnent des dérivés cycliques, par fermeture de la chaine.

N° 107. — Les trichloracétates d'alcaloïdes. De l'emploi de l'acide trichloracétique en toxicologie ; par G. FLORENCE.

(7.6.1927.)

Le problème posé par la médecine légale à la chimie toxicologique pour la recherche des poisons dans les viscères peut se résumer en la séparation et à la caractérisation d'une quantité parfois extrêmement faible d'une substance toxique disséminée au sein de la masse considérable des substances organiques, qui sont les éléments constitutifs des tissus. Ce problème se complique d'autre part de ce fait que les plus importants des corps toxiques, les alcaloïdes, dont la recherche s'impose dans une expertise, possèdent une formule chimique complexe à poids moléculaire élevé, qui les apparente, tout au moins dans certaines de leurs réactions chimiques, avec la molécule des protides. Nous n'en voulons pour preuve que la communauté de certains réactifs, dits de précipitation, qui, s'ils précipitent les alcaloïdes de leurs solutions salines, parfois sous forme de combinaisons cristallisées, coagulent de même les albumines et les peptones. Le réactif de Tanret, le réactif iodo-ioduré, les réactifs iodo-bismuthiques sont couramment employés en toxicologie et en chimie biologique. La parenté chimique se confirme dans l'observation de l'acide picrique, qui, comme chacun sait, coagule les albumines, mais donne avec les alcaloïdes des sels très peu solubles, de cristallisation d'ailleurs parfois caractéristique.

Deux solutions ont été données à ce problème. L'une, qui est la méthode de Stas-Otto, consiste à précipiter les albumines des tissus par l'alcool acidifié par l'acide tartrique ou l'acide oxalique. Les sels d'alcaloïdes solubles dans l'alcool passent dans le filtrat alcoolique, tandis que les albumines coagulées restent sur le filtre.

La seconde, préconisée par Dragendorff, dans sa méthode demeurée classique, traite les viscères finement broyés par de l'eau acidifiée par l'acide sulfurique. On fait macérer la masse au bain-marie et on filtre. Les alcaloïdes passent dans le filtrat sous forme de sulfates solubles.

Ces deux méthodes ne sont pas sans présenter de sérieux défauts. La méthode de Stas-Otto emploie l'alcool comme agent de coagulation des albumines. Or, ce corps offre dans le cas particulier, le gros inconvénient de dissoudre une certaine quantité de graisses et en particulier de lipides phosphorés, les lécithines entre autres. Il entraîne de même certains corps, que la chimie toxicologique désigne sous le nom impropre de résines, et qui semblent être des pigments et des cholestérols. Une des grosses difficultés de la méthode de Stas consiste à purifier les liquides d'extraction et à les débarrasser des impuretés qui gênent la caractérisation ultérieure des corps toxiques. Il est nécessaire d'évaporer l'alcool, de reprendre

par l'eau, et de filtrer, toutes opérations qui ne sont pas sans provoquer des pertes sensibles, et quiconque a fait des expériences toxicologiques s'est heurté à la grosse difficulté de l'obtention de produits d'extraction très purs.

La plupart des réactions des alcaloïdes se passent au sein de l'acide sulfurique concentré. La moindre trace d'impuretés, de lipides en particulier, provoque l'apparition d'une coloration brunâtre qui masque la réaction colorée caractéristique, d'ailleurs fugace et en rend l'observation impossible ou, tout au moins, douteuse.

La méthode de Dragendorff opérant au sein de l'eau échappe à cette critique. Cependant elle utilise pour la dissolution des alcaloïdes, l'acide sulfurique. Or, si certains alcaloïdes comme la strychnine, la brucine, la quinine résistent à son action et s'unissent à l'acide en formant des sels stables, d'autres, tels que la cocaïne, l'atropine, sont facilement attaqués par l'acide, à la température de 60 à 70°, et se décomposent en donnant naissance à des corps secondaires de différenciation impossible. De plus, une expertise toxicologique implique la recherche de certains poisons de la famille des glucosides, la digitaline en particulier, qui, ne résistant pas à l'action de l'acide sulfurique, peuvent être décomposés et échapper à toute recherche.

Pour obvier à ces deux inconvénients, nous avons songé à utiliser, pour la séparation des alcaloïdes, l'acide trichloracétique que Moog a si heureusement introduit dans le domaine de la chimie biologique et qui est couramment employé pour la désalbumination du sérum dans l'analyse du sang.

L'idée de l'emploi de ce réactif dans l'analyse toxicologique nous est venue à l'occasion d'une recherche d'aniline dans le sang d'un individu intoxiqué accidentellement par les vapeurs de ce corps (1). N'ayant à notre disposition que de faibles quantités de substance nous ne pouvions songer à employer la technique habituelle d'entraînement par la vapeur d'eau. Le sang a été précipité par l'acide trichloracétique à 20 0/0. Le filtrat alcalinisé par de la soude a abandonné à l'éther des traces d'une substance huileuse qu'il fut facile de caractériser pour de l'aniline par les réactions si brillantes de cette amine cyclique.

Nous avons préparé un certain nombre de trichloracétates d'amines et d'alcaloïdes (2). Ces sels n'ont à notre connaissance jamais été décrits. Les uns sont très bien cristallisés au sein de l'eau; d'autres ne s'obtiennent à l'état cristallin que dans l'alcool absolu. Un certain nombre n'ont pu être obtenus à l'état cristallin et se présentent sous forme d'un sirop. Comme nous le verrons, tous présentent une solubilité qui permet de les séparer du coagulum des albumines tissulaires.

(1) FLORENCE, *Archives de médecine légale*, 1924.

(2) Nous remercions la Pharmacie Centrale de France qui a bien voulu mettre gracieusement à notre disposition des échantillons d'alcaloïdes, ainsi que M. le professeur Morel qui nous a permis de puiser dans la riche collection de son Laboratoire.

Trichloracétate d'aniline.

Ce sel se prépare facilement en ajoutant à une certaine quantité d'aniline une quantité équimoléculaire d'acide trichloracétique en solution aqueuse. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution de la base. Le sel cristallise par refroidissement en belles paillettes blanches nacrées.

Il contient une molécule d'eau de cristallisation. Calculé pour $C^6H^5NH^2CCl^3COOH + H^2O$: N 0/0, 5.10; Cl 0/0, 38.7; H^2O 0/0, 6.52. — Trouvé : N 0/0. 5.07 et 5.22; Cl 0/0, 38.9 et 39.2; H^2O 0/0 5.9 et 6.2.

Solubilité dans l'eau : à 55°, 33.21 0/0 O; à 15°, 3.28 0/0 O.

Trichloracétates de toluidines.

Cristallisent avec une molécule d'eau.

Solubilité : Trichloracétate d'*o*-toluidine à 54°, 43.3 0/0 O.
à 15°, 7.2 0/0 O.
Trichloracétate de *p*-toluidine à 57°, 38.4 0/0 O.
à 15°, 2.7 0/0 O.

Trichloracétate de strychnine.

Se prépare très facilement en faisant tomber dans une solution aqueuse d'acide chauffé au bain-marie une quantité équimoléculaire de strychnine finement pulvérisée.

L'alcaloïde se dissout et la liqueur filtrée abandonne en refroidissant de fines aiguilles blanches.

Calculé pour $C^{21}H^{22}N^2O^2CCl^3COOH + 3H^2O$: N 0/0, 5.08; Cl 0/0, 19.31; H^2O 0/0, 9.78. — Trouvé : N 0/0, 5.21 et 5.28; Cl 0/0, 19.02 et 19.24; H^2O 0/0, 9.06 et 9.31.

Solubilité dans l'eau : à 52°, 20.75 0/0 O.
à 15°, 4.03 0/0 O.

Trichloracétate de brucine.

Se prépare comme le précédent, cristallise au sein de l'eau en belles aiguilles groupées en rosettes.

Calculé pour $C^{23}H^{26}N^2O^4CCl^3COOH + 3H^2O$: Cl 0/0, 17.41; N 0/0, 4.57; H^2O 0/0, 8.81. — Trouvé : Cl 0/0, 16.93 et 17.2; N 0/0, 4.61 et 4.63; H^2O 0/0 8.7 et 8.68.

Solubilité dans l'eau : à 53°, 25.25 0/0 O.
à 15°, 4.02 0/0 O.

Trichloracétate de morphine.

Cristallise plus difficilement que les précédents, s'obtient cependant à l'état cristallisé par l'évaporation lente de la solution aqueuse.

Calculé pour $C^{17}H^{19}NO^3CCl^3COOH - 3H^2O$: Cl 0/0, 21.19; N 0/0, 2.78; H^2O 0/0, 10.74. — Trouvé : Cl 0/0, 20.92; N 0/0, 2.85; H^2O 0/0, 10.67.

Trichloracétate de codéine.

Cristallise très facilement au sein de l'eau en belles tablettes quadrangulaires. Ces cristaux contrairement à ceux précédemment décrits, s'altèrent à l'air et jaunissent en devenant amorphes.

Calculé pour $C^{18}H^{21}NO^3CCl^3COOH - 2H^2O$: Cl 0/0, 21.36; N 0/0, 2.80; H^2O 0/0, 7.21. — Trouvé : Cl 0/0, 21.81 et 21.74; N 0/0, 2.91 et 2.82; H^2O 0/0, 7.08 et 7.12.

Solubilité dans l'eau : à 54°,5, 23.71 0/0 O.
à 15° 2.81 0/0 O.

Trichloracétate de quinine.

S'obtient comme les précédents. Cristallise en très belles aiguilles soyeuses.

Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2CCl^3COOH + 4H^2O$: Cl 0/0, 19.03; N 0/0, 5.00; H^2O 0/0, 12.86. — Trouvé : Cl 0/0, 19.08; N 0/0, 5.19; H^2O 0/0, 12.04.

Solubilité dans l'eau : à 58°, 29.98 0/0 O.
à 15°, 3.43 0/0. O.

Trichloracétate de quinidine.

S'obtient aussi à l'état cristallisé avec 3 molécules d'eau de cristallisation.

Calculé pour $C^{20}H^{24}N^2O^2CCl^3COOH + 4H^2O$: Cl 0/0, 19.66; N 0/0, 5.13; H^2O 0/0, 12.86. — Trouvé : Cl 0/0, 20.08 et 19.3; N 0/0, 5.22 et 5.18; H^2O 0/0, 12.71 et 12.68.

Les trichloracétates de cocaïne, de nicotine, d'atropine, de cinchonine n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé. Préparés au sein de l'alcool absolu bouillant par l'action de l'acide trichloracétique en solution alcoolique sur l'alcaloïde en suspension dans ce liquide ils s'obtiennent sous forme d'une masse amorphe, ne tardant pas à se transformer à l'air en une laque transparente. Cependant l'alcaloïde s'obtient facilement en alcalinisant la solution aqueuse de ces sels par du bicarbonate de soude. Tous ces trichloracétates précédemment décrits sont solubles dans l'alcool et l'acétone, insolubles dans l'éther, la benzine, la ligroïne.

Ils s'altèrent plus ou moins vite au sein de l'eau bouillante, l'acide trichloracétique se décomposant en chloroforme et acide carbonique, tandis que la base précipite.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique et médicale de la Faculté de Médecine de Lyon.)

SUR LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE DE LA VALENCE

ESSAI DE REPRÉSENTATION STÉREOCHIMIQUE DES ÉLÉMENTS

Par M. G. DUPONT.

Jusqu'à présent, un seul élément, le carbone, possède une représentation stéréochimique satisfaisante et on sait l'énorme influence que cette figuration a eue sur le développement de la chimie organique. Malgré les progrès considérables apportés par les physiciens durant ces dernières années dans la connaissance de la constitution intime des atomes, les notions de valence chimique et de symétrie, si remarquablement figurées pour le carbone par le tétraèdre, restent imprécises pour les autres éléments, et un grand nombre de faits, comme les valences complémentaires ou de coordination de certains éléments, les pouvoirs rotatoires attribuables à des atomes autres que le carbone, la polarité électrique des molécules, les migrations atomiques, etc., ne peuvent être convenablement figurés.

Cette infécondité des théories si séduisantes de la constitution de le matière, théories qui, au dire d'Urbain (1), ont déçu quelque peu les chimistes, tient peut-être à ce que les chercheurs attachés à ces problèmes ont plus nettement tourné leur esprit vers les phénomènes physiques, vers une expression mathématiquement correcte de ceux-ci, que vers les considérations chimiques.

Nous allons, dans ce qui suit, en nous appuyant le plus possible sur les données physiques, chercher à établir une représentation stéréochimique des éléments susceptible d'exprimer d'une façon satisfaisante leurs propriétés. Nous nous en tiendrons d'ailleurs aux seuls éléments normaux de la classification périodique, nos connaissances sur la composition des couches électroniques des éléments anormaux (ceux qui sont encadrés dans le tableau I) étant encore trop imparfaites.

(1) *Premier conseil de chimie Solvay*, 1925, p. 276.

LES TROIS SORTES DE LIAISONS ENTRE LES ATOMES.

On peut distinguer, au point de vue chimique, trois sortes de liaisons entre atomes :

1° La *liaison chimique* normale, celle qui unit les métalloïdes entre eux, comme le carbone et l'oxygène dans CO^2 ou les atomes de carbone dans les combinaisons organiques; cette liaison, en général stable, correspond à ce que l'on appelle les valences chimiques ;

2° La *liaison ionique*, celle qui unit par exemple le chlore et le sodium dans NaCl, liaison qui, on le sait, est détruite plus ou moins aisément par dissolution dans l'eau en donnant des ions $\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{Cl}$;

3° La *liaison secondaire ou de coordination* qui intervient dans les diverses associations moléculaires, les complexes, les sels doubles, les hydrates, les associations moléculaires de tous les corps organiques possédant un oxhydryle, etc. Ces liaisons sont en général assez instables et quand elles se rompent, ne se rétablissent pas par ailleurs, tandis que les valences du 1er type se saturent à nouveau par un regroupement des atomes dans la molécule. C'est à ces liaisons secondaires que correspondent en général les « valences variables » des éléments.

Les travaux des Bragg père et fils sur la diffraction des rayons X par les édifices cristallins ont permis de préciser la constitution intime de nombreux cristaux.

Là encore, on distingue nettement 3 classes de liaisons (2) entre les atomes.

1° Une liaison forte, illustrée par l'articulation des atomes de C dans le diamant, ou encore par celle des atomes de O et H dans la glace; ces liaisons sont fortes, au point de vue chimique; elles unissent généralement 1 atome à 2 ou 4 autres atomes de même nature ou de nature différente; l'ensemble est, par suite, peu dense;

2° Une liaison polaire, unissant des *ions électrisés* ($\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{Cl}$ par exemple); ici les valences des atomes semblent être multipliées dans le cristal, chaque ion se trouvant entouré, suivant les cas, de 4, 6, 8 ions de signe contraire : les ions semblent ici s'être réunis sous le simple effet des forces électrostatiques s'exerçant entre leurs charges;

3° Dans le cas des corps organiques comme la naphtaline, chaque molécule semble former un ensemble ayant la forme spatiale prévue par la figuration stéréochimique classique des éléments, mais chacune de ces molécules n'est attachée que faiblement à sa suivante par des liaisons assez lâches.

Les liaisons cristallographiques nous permettront dans certains cas de préciser la nature des liaisons chimiques.

(2) BRAGG, *Premier conseil de chimie*, p. 93.

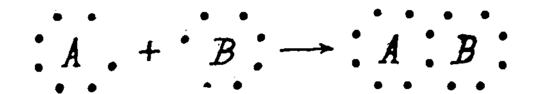
LES LIAISONS CHIMIQUES ET LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE.

Pour interpréter les deux premières sortes de liaisons chimiques, la liaison normale de valence et la liaison ionique, Lewis et Langmuir (3) ont édifié, rappelons-le, la théorie suivante :

L'affinité chimique d'un atome résulte de la tendance qu'a cet atome à compléter à 8 le nombre des électrons de sa couche périphérique ou, au contraire, à abandonner ceux-ci à un autre atome, de façon, somme toute, à avoir une enveloppe électronique identique à celle du gaz rare qui le précède ou de celui qui le suit dans la classification périodique.

Cette saturation réciproque de deux atomes pourra se faire, d'après ces savants, de deux façons :

1° Par mise en commun d'électrons. Par exemple 2 atomes A et B à 7 électrons superficiels s'ajouteront de façon à mettre en commun 2 électrons; leurs couches superficielles se trouvant ainsi chargées à 8 électrons :



A et B se trouvent ici réellement attachés par ce doublet d'électrons communs et forment un ensemble rigide.

2° Par transfert d'électron : un atome A, par exemple, possédant 1 électron superficiel, l'abandonnera à un atome B qui en a 7; on obtient ainsi 2 particules A et B dont les couches électroniques superficielles se trouvent saturées, mais la 1re a une charge positive en excès, la 2e a au contraire une charge négative (celle de l'électron) en excès : on a ainsi deux ions de signes contraires qui resteront liés l'un à l'autre par attraction électrostatique ou bien seront séparés par l'action de solvants convenables.

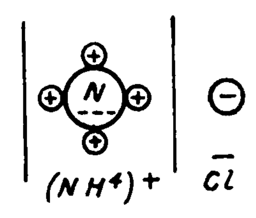
Au premier de ces types, Langmuir donne le nom de *covalence*, au 2e le nom *d'électrovalence*.

La covalence correspond bien à la valence ordinaire des chimistes et l'électrovalence à la valence ionique.

Mais jusqu'ici, les physiciens semblent avoir à peine abordé l'étude des *orientations* des liaisons (orientations qui jouent un si grand rôle en chimie et en cristallographie) et d'autre part, ils n'ont donné aucune interprétation satisfaisante des valences complémentaires.

Kossel, pour qui seules les électrovalences existent, croit, il est vrai, pouvoir expliquer la formation du chlorure d'ammonium par fixation d'un ion H sur NH^3; il écrit NH^4Cl :

(3) La discontinuité et l'unité de la matière. Conf. de Lepape., *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 31, p. 1.



et il explique la possibilité de fixer un ion $\bar{Cl}$ et un seulement par le calcul du travail de rapprochement de cet ion (4). Le même calcul permet encore d'expliquer la formule du complexe $|\overline{Pt\,Cl^6}|\overset{+\,+}{K^2}$. Mais le même calcul appliqué par exemple à CCl^4 montre que ce corps devraitêtre encore capable de fixer deux ions Cl pour donner par exemple des combinaisons telles que $|CCl^6|K^2$ (5). Il y a donc autre chose que la simple attraction électrostatique. On ne voit pas, d'autre part, dans la représentation de Kossel pourquoi les sels d'ammonium quaternaires dissymétriques sont actifs sur la lumière polarisée. On ne conçoit pas, dans cette théorie, la raison des liaisons complémentaires dans des corps non ionisables comme les associations moléculaires organiques : les hydrates de certains alcools (tels que la terpine) les molécules doubles d'alcool, les combinaisons d'éther et de magnésiens, etc.

On ne voit pas bien non plus comment l'eau peut donner avec les ions des deux signes des hydrates; pourquoi un même élément peut avoir plusieurs valences vis-à-vis du chlore par exemple et pas les valences intermédiaires (PCl^3 et PCl^5 mais pas PCl^4). Pourquoi l'oxyde d'un métal n'est pas conducteur tandis que les chlorures le sont, etc., etc.

Nous pensons que c'est par la recherche d'une explication des valences complémentaires et de l'orientation des valences que la chimie doit espérer retirer le fruit des théories modernes si séduisantes de la constitution des atomes. C'est un essai certainement très imparfait dans ce sens que nous allons esquisser dans ce qui va suivre.

Nous donnons, dans le tableau I, la classification périodique des éléments telle que la conçoivent aujourd'hui les physiciens. Dans ce tableau les éléments anormaux sont encadrés.

Rappelons que le numéro du groupe donne, pour les éléments normaux, le nombre des électrons superficiels (électrons de valence). Le numéro de la case (nombre atomique) donne la charge positive non compensée du noyau.

Pour les éléments anormaux, il existe le plus souvent plusieurs valences chimiques qui semblent correspondre à plusieurs équilibres possibles des couches superficielles d'électrons.

Les éléments franchement métalloïdiques sont soulignés; on voit qu'ils se disposent en triangle à l'angle droit supérieur du tableau. C'est surtout de ces éléments métalloïdiques que nous nous occu-

(4) MAUGUIN, *Premier conseil de chimie Solvay*, 1925, p. 248.
(5) — d° — , p. 251.

TABLEAU I.

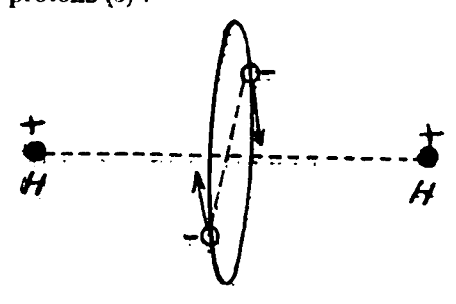
Période	Groupe 0	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3	Groupe 4	Groupe 5	Groupe 6	Groupe 7	
		1) H							
1	2) He	3) Li	4) Gl	5) B	6) C	7) N	8) O	9) F	
2	10) Ne	11) Na	12) Mg	13) Al	14) Si	15) P	16) S	17) Cl	
3	18) A	19) K	20) Ca	21) Sc	22) Ti	23) Va	24) Cr	25) Mn	26) Fe 27) Co 28) Ni
		29) Cu	30) Zn	31) Ga	32) Ge	33) As	34) Se	35) Br	
4	36) Kr	37) Rb	38) Sr	39) Y	40) Zr	41) Nb	42) Mo	43) --	44) Ru 45) Rh 46) Pd
		47) Ag	48) Cd	49) In	50) Sn	51) Sb	52) Te	53) I	
5	54) Xe	55) Cs	56) Ba	57) à 72) Métaux rares		73) Ta	74) W	75) --	76) Os 77) Ir 78) Pt
		79) Au	80) Hg	81) Tl	82) Pb	83) Bi	84) Po	85) --	
6	86) Em	87) --	88) Ra	89) Ac	90) Th	91) Pa	92) U	93) --	

perons dans ce qui suit. Cherchons d'abord à préciser mieux la nature de la liaison chimique.

LA MOLÉCULE D'HYDROGÈNE. — SCHÉMA ÉLECTRONIQUE DE LA VALENCE.

Bohr a montré que l'atome d'hydrogène devait être considéré comme formé d'un électron tournant autour d'un noyau électrisé positivement (l'ion $\overset{+}{H}$ que nous supposerons être le *proton*) et que l'équilibre de cet ensemble pourra avoir lieu sur plusieurs trajectoires dont les rayons varient comme les carrés des nombres entiers, le passage de l'une à l'autre se faisant avec absorption ou radiation d'un « quanta » d'énergie.

Passant à la représentation de la molécule d'hydrogène H^2, il admet que celle-ci est formée de deux électrons tournant sur une même orbite sur l'axe de laquelle se trouvent symétriquement disposés les deux protons (5) :



Les atomes d'H se trouvent, suivant ce schéma, unis l'un à l'autre par la force attractive des deux électrons sur les deux noyaux $\overset{+}{H}$, force compensant leur répulsion mutuelle.

Ce schéma admis va nous donner la forme que nous admettrons générale pour les liaisons de valence : nous admettrons (et nous allons en préciser les raisons) que le doublet commun à deux atomes liés est formé de deux électrons décrivant une même orbite (ou deux orbites elliptiques symétriques par rapport à un foyer commun).

LES VALENCES DU CARBONE.

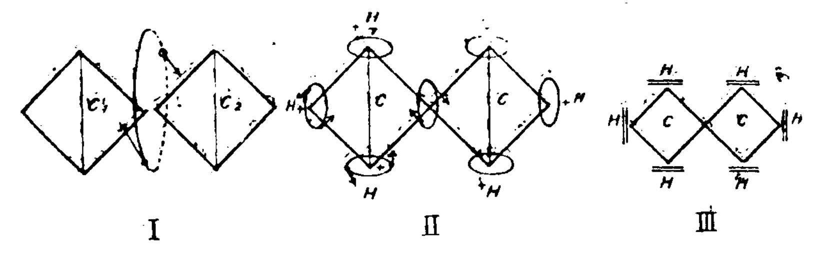
Nous allons appliquer d'abord ceci au cas le plus connu des chimistes — l'atome de carbone — qui va nous permettre de préciser nos idées.

Le carbone a 4 électrons superficiels qui, si on les supposait

(5) Nous devons dire que quelques réserves ont été faites au sujet de ce schéma qui conduit à attribuer à la molécule H^2 un moment magnétique que l'expérience n'a pu confirmer; nous le conserverons toutefois comme étant le plus satisfaisant; d'ailleurs le choix de tout autre schéma du même type ne changerait rien dans ce qui va suivre.

immobiles, devraient être situés aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier en raison des répulsions électrostatiques. Mais cette supposition conduit à une représentation des valences non satisfaisante. Si l'atome C_1 de carbone se lie par covalence à un 2e atome de carbone C_2 ces deux atomes mettent en commun deux de leurs électrons de valence; en raison des répulsions électrostatiques l'électron de C_2 qui vient sur la couche superficielle de C_1 doit se disposer à un sommet libre du cube dont 4 sommets sont déjà occupés par les électrons. En sorte que le schéma de la liaison C_1-C_2 sera représenté par deux cubes ayant une arête commune. Ce schéma est incompatible avec la représentation si féconde de Lebel et Vant' Hoff dans laquelle les deux carbones sont figurés par deux tétraèdres unis par un sommet et tournant librement autour de ce sommet.

Il faut donc admettre que les deux tétraèdres électroniques viennent s'accoler par leur sommet, comme si les électrons *s'attiraient au lieu de se repousser*. On peut expliquer ce fait en admettant que les électrons, au lieu d'être fixés aux sommets du tétraèdre, sont mobiles sur des trajectoires centrées sur ces sommets, en sorte que la liaison des deux atomes de carbone se fait, comme pour H^2, par *la mise en commun des trajectoires des électrons constituant un doublet* (schéma I). Nous arrivons ainsi à la même représentation de la valence que pour l'hydrogène, et C^2H^6 par exemple, sera représenté par le schéma II. Nous figurerons pour simplifier ces doublets par un double trait comme dans le schéma III.



Le doublet, assurant la liaison chimique, est d'une stabilité telle que lorsque la liaison se rompt il n'y a pas dissociation du doublet, mais que celui-ci reste fixé soit à l'un soit à l'autre des atomes en donnant des ions. Nous nous contenterons ici d'admettre cela comme une hypothèse que nous vérifierons par les conséquences sans en chercher l'explication physique.

Le silicium. L'affinité des atomes pour les électrons.

Pour le *silicium*, l'analogie dans les dérivés, la possibilité d'obtenir des dérivés optiquement actifs, conduisent naturellement à représenter comme pour le carbone, la couche superficielle à 4 électrons de cet élément par un tétraèdre aux sommets duquel se trouvent centrés les orbites des 4 électrons superficiels.

Ou a souvent objecté l'énorme différence de stabilité entre les dérivés du carbone et ceux du silicium : la plupart des dérivés de celui-ci sont, en effet, détruits par l'eau; sur $SiCl^4$ par exemple, cette action de l'eau peut se formuler :

$$SiCl^4 + \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \rightarrow Si(OH)^4 + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

Il y a donc substitution des ions $\overset{-}{OH}$ de l'eau aux ions $\overset{-}{Cl}$ dans le composé. Nous pensons que cette différence de propriétés entre Si et C peut être expliquée par leur différence de diamètre ; d'après Bragg (*Phil. Mag.*, 1920, t. **40**, p. 169) le diamètre de C serait de $1,54 \times 10^{-8}$ cm. et celui de Si $2,35 \times 10^{-8}$ cm. Les forces électrostatiques qui relient les doublets superficiels au noyau des deux atomes sont donc nettement réduites dans le silicium, et ceci d'autant plus que dans cet atome une couche de 8 électrons sépare la couche superficielle du noyau ; le *chlore*, très avide d'électrons, peut donc se séparer plus aisément du silicium que du carbone en entraînant avec lui le doublet commun; on aura ainsi aisément formation d'ions $\overset{++++}{Si}$ et $\overset{-}{Cl}$.

L'avidité du *chlore* pour les électrons peut être expliquée par la forte charge positive de son noyau qui possède 7 protous en excédent; les électrons et, par suite le doublet, superficiels sont fortement attirés par cette accumulation de charges sur le noyau; en revanche et pour la même raison le doublet se trouve écarté du noyau de l'atome lié au chlore, et se sépare en général facilement de celui-ci, pour donner un ion $\overset{-}{Cl}$. Ceci semble être un fait général : quand on se déplace de gauche à droite dans une ligne de la classification périodique (éléments normaux) le nombre des protons en excédent croît dans l'atome privé de sa couche périphérique; l'attraction sur les électrons de cette couche est donc accrue; en même temps, et en conséquence, le diamètre de l'atome devient plus petit et ce fait concourt encore à l'accroissement de l'attraction. Nous pouvons donc dire en général :

Les électrons superficiels d'un atome sont d'autant plus fortement fixés à celui-ci qu'il est plus à droite dans une même ligne et plus haut dans une même colonne de la classification périodique.

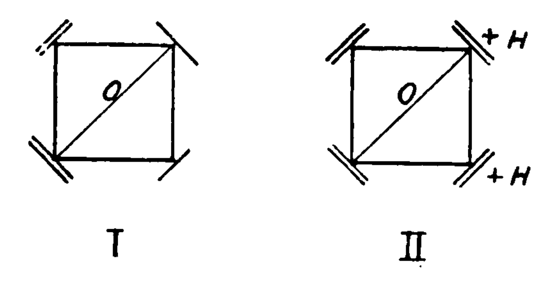
Les atomes très avides d'électrons, qui donneront par suite des combinaisons par covalence ou des ions négatifs, sont des métalloïdes, et nous voyons ici l'explication du fait que les métalloïdes occupent l'angle supérieur droit de la classification et que leurs propriétés sont d'autant plus métalloïdiques, qu'ils sont plus près du sommet de cet angle.

Ceci dit, revenons au cas de $SiCl^4$. L'ion $\overset{++++}{Si}$ rencontrant les ions $\overset{-}{OH}$ de l'eau, moins avides d'électrons que $\overset{-}{Cl}$ tendent à donner la combinaison $Si(OH)^4$ moins dissociée que $SiCl^4$ et qui, vu sa faible solubilité, se précipite en déplaçant par suite l'équilibre dans le sens de la combinaison.

L'ATOME D'OXYGÈNE ; LES VALENCES COMPLÉMENTAIRES.

L'atome d'oxygene est, au point de vue chimique, divalent, mais il présente, dans beaucoup de combinaisons, deux valences complémentaires labiles qui interviennent dans les hydrates, dans une foule d'associations moléculaires présentées par les composés oxygénés organiques et en particulier par ceux qui présentent un groupe oxhydryle ou éther-oxyde. Cherchons à interpréter ici la nature de ces valences complémentaires.

L'oxygène possède deux électrons de plus que le carbone dans sa couche périphérique; puisqu'il n'a que deux valences chimiques nous sommes conduits à penser qu'il n'y a dans cette couche périphérique que deux simplets (en désignant sous ce nom des trajectoires circulaires parcourues par un seul électron) et deux doublets qui ne permettent plus de liaison chimique ordinaire. Nous sommes ainsi conduits à représenter l'O par un tétraèdre (sans doute irrégulier à l'état atomique en vertu des répulsions plus fortes des doublets) aux sommets duquel se trouvent disposés les deux doublets et les deux simplets suivant le schéma I. L'eau sera, par exemple, représentée par le schéma II :



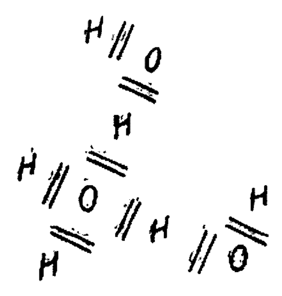
La couche électronique superficielle de O dans H^2O contient 8 électrons et devient, par suite, identique à celle de C dans CH^4; il est donc logique d'admettre que l'équilibre se fait suivant un schéma analogue.

Ceci donné, comment expliquer les valences complémentaires de l'oxygène. On peut distinguer ces combinaisons de l'oxygène par valence complémentaire en deux sortes : celles qui se font par l'intermédiaire de l'hydrogène et celles qui se font par l'intermédiaire d'ions.

1° *Liaisons complémentaires par l'hydrogène.*

Dans un atome d'H chimiquement combiné, le proton se trouve lié par attraction à un doublet, lié lui-même à l'atome combiné à H ; ce proton peut servir de liaison entre cet atome et un autre en venant s'accoler à un doublet libre de celui-ci.

C'est ainsi que 3 mol. d'eau pourront se condenser suivant le schéma :



rien ne distinguera dans cette combinaison les deux liaisons de l'H ou les 4 valences de l'O qui joueront un rôle symétrique. Cette conception trouve une vérification tout à fait satisfaisante dans la structure des cristaux de glace déduite par Bragg de considérations sur la densité et de l'analyse par les rayons X (voir *fig.* 1).

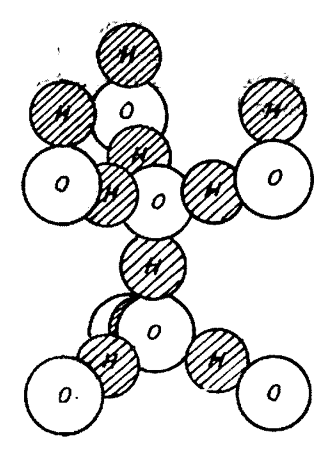


Fig. 1. — Structure des cristaux de glace d'après Bragg.

Dans cette structure, *chaque atome d'oxygène se trouve lié à quatre atomes d'hydrogène* disposés aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier, et chaque atome d'hydrogène n'est lié qu'à deux atomes d'oxygène disposés aux extrémités d'un même axe : c'est là exactement la figure que nous proposons pour représenter les valences de l'oxygène et celles de l'hydrogène; il n'y a pas de distinction entre les valences chimiques et les liaisons complémentaires dans ce cristal de glace qui ne forme à vrai dire qu'une énorme molécule complexe d'eau. A l'état liquide cet édifice se trouve plus ou moins complètement détruit par les chocs dus à l'agitation thermique en donnant des molécules $(H^2O)^n$; la dissociation en H^2O croissant avec la température et tendant à être totale à l'état de vapeur.

On pourra, par cette théorie, expliquer l'accroissement de densité de l'eau par fusion et par chauffage : la structure cellulaire orientée que l'on trouve dans le cristal ou dans la molécule condensée est

lâche puisque chaque hydrogène n'est lié qu'à deux O. Au fur et à mesure que les valences se rompent pour donner des molécules plus simples, telles que H^2O, les attractions moléculaires agissant entre ces dernières tendent à leur faire occuper le minimum de volume compatible avec leur encombrement propre; les molécules tendent donc à s'emboîter les unes dans les autres en occupant un volume moindre que la molécule complexe initiale. Quand l'échauffement se poursuit le phénomène de dilatation vient se superposer au précédent et le masquer.

D'autre part, par suite de la symétrie des liaisons de l'hydrogène, la rupture pourra se faire dissymétriquement dans un groupe $(H^2O)_2$ par exemple pour donner :

mais alors le 1er groupe possédera un noyau H, c'est-à-dire un proton en excès tandis que le 2e possédera un électron en trop et l'on aura deux ions ou hydrates d'ions qui auront en général la forme :

$$\overset{+}{H}(H^2O)_n + \overline{OH}(H^2O)_m$$

Un corps oxygéné quelconque pourra, comme l'eau, fixer sur son atome d'oxygène une ou deux molécules chargées d'hydrogène, le noyau de ce dernier servant de trait d'union, comme nous l'avons vu pour l'eau, entre les 2 molécules. On explique ainsi aisément la formation des hydrates et des associations moléculaires nombreuses des corps oxygénés.

2° *Liaisons complémentaires de l'O avec les corps ionisables.*

Le type de ces combinaisons est donné par les sels d'oxonium; on sait que certains oxydes internes sont susceptibles de fixer les acides ou les phénols pour donner des combinaisons bien définies que l'on formule assez généralement :

$$\begin{matrix} R' & & H \\ & O & \\ R & & A \end{matrix}$$

Telles sont les combinaisons de HCl avec l'oxyde de méthyle (Friedel), les combinaisons des acides avec les dérivés pyroniques et cétofuraniques, les combinaisons des acides et des phénols avec le cinéol, etc.

On peut admettre, comme précédemment, que la liaison se fait seulement entre les molécules par l'hydrogène; mais il est probable qu'ici, comme nous le verrons plus loin dans le cas comparable de l'azote, on a seulement fixation d'un ion H à l'oxygène et formation

d'un ion oxonium qui reste combiné électrostatiquement à l'ion acide $\bar{A}$ (7) :

$$\left| \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} \!\!>\overset{+}{O}-H \right| \bar{A}$$

Les sels d'oxonium se présenteraient ainsi avec une formule tout à fait analogue à celle des sels d'ammonium. Cette représentation peut sans doute être généralisée aux combinaisons des oxoniums avec des molécules non acides, par exemple les combinaisons des organo-magnésiens avec l'éther-oxyde d'éthyle ou encore à certaines chaînes fermées sur l'oxygène. Les représentations seront dans ce cas tout à fait analogues à celles que nous donnons plus loin pour les combinaisons d'ammonium.

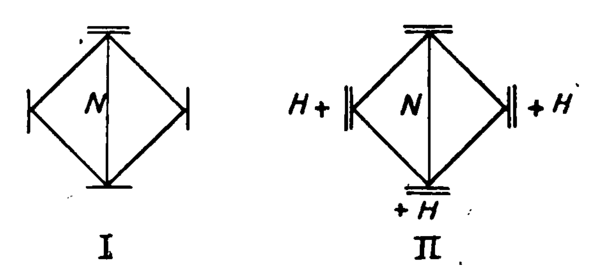
Autres éléments de la famille de l'oxygène.

Ce que nous avons dit pour la représentation de l'O peut se répéter pour le *soufre*, le *sélénium* et le *tellure* qui se représenteront par des schémas semblables à ceux donnés pour l'O. Nous reviendrons plus loin sur les valences anormales du soufre qui se comporte dans certains composés, comme s'il était hexavalent; nous montrerons que ces valences peuvent se ramener à 2, 3 ou 4; dans ces deux derniers cas, les nouvelles valences sont des valences complémentaires.

Pope et ses élèves (*Trans. Chem. Soc.*, 1900, t. **77**, p. 1072; 1902, t. **81**, p. 1552) ont montré que les dérivés tétrasubstitués symétriques du S et du sélénium sont doués du pouvoir rotatoire; ceci est d'accord avec les schémas ci-dessus.

L'atome d'azote.

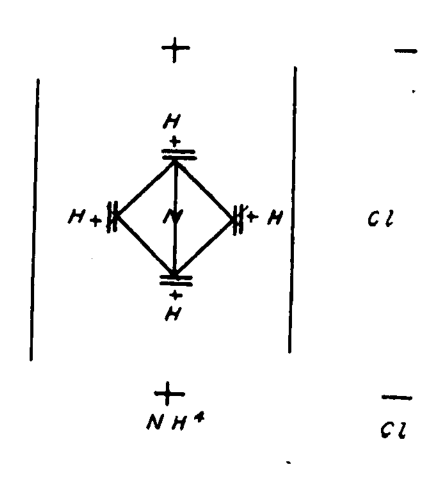
Les considérations précédentes appliquées à l'azote nous conduisent au schéma représentatif suivant, comportant un doublet et 3 simplets disposés aux 4 sommets d'un tétraèdre (I).



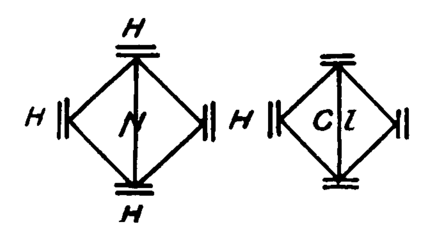
(7) Remarquons que ceci revient d'ailleurs à supposer l'ionisation de la molécule A.H après sa combinaison avec O par l'intermédiaire de H.

Les trois valences se trouveront saturées par exemple par 3 H suivant le schéma II.

Il nous reste une valence complémentaire libre à laquelle il faut attribuer un rôle dans les divers complexes ammoniacaux. La fixation d'un acide quelconque, HCl par exemple se comprendra aisément de la façon suivante : le noyau + de H vieut saturer la valence complémentaire de l'Az pour donner l'ion $\overset{+}{NH^4}$:



Dans la molécule neutre, les ions | $\overset{+}{NH^4}$ | et $\overset{-}{Cl}$, peuvent rester unis par l'intermédiaire d'un noyau d'$\overset{+}{H}$ (en admettant pour l'ion Cl un schéma tétraédrique à 4 doublets) :



Cette représentation est en accord avec celle donnée pour le chlorure d'ammonium par M. Mauguin (8) pour la forme stable au-dessous de 184°,3 : chaque ion NH^4 est entouré de 8 ions Cl dont 4 sont disposés eu ligne droite avec les 4 H suivant les 4 hauteurs d'un tétraèdre. Chaque ion Cl se trouve dans ce dispositif lié à 4 ions NH^4, par l'intermédiaire de 4 H :

(8) *Loc. cit.*, p. 249.

```
           Cl || H || N ||
           ══        ══
           H         H
           ══        ══
Cl || H || N || H || Cl
           ══
           H
           ══
           Cl
```

C'est un schéma analogue à celui que nous avons indiqué pour l'eau.

Dans la forme stable au-dessus de 184°,3, les ions $\overset{+}{NH^4}$ et $\overset{-}{Cl}$ sont simplement juxtaposés dans un plan et dans l'espace, de façon que chaque ion $\overset{+}{NH^4}$ soit entouré de six ions $\overset{-}{Cl}$ et réciproquement.

Au-dessus de cette température, les valences complémentaires se trouvent, semble-t-il, libérées (par l'agitation thermique sans doute) en sorte que les ions se comportent (suivant le schéma de Kossel) comme de simples centres électrisés et tendent à prendre la structure la plus condensée compatible avec leurs dimensions et leurs mouvements thermiques. Le même phénomène se produit avec le bromure d'ammonium qui, au-dessous de 137°,8 donne des cristaux ayant la même symétrie que le chlorure stable à froid. A ces transformations doit correspondre un accroissement de densité du produit.

En solution dans l'eau, les ions $\overset{+}{NH^4}$ et $\overset{-}{X}$ peuvent être séparés par l'effet antagoniste des liaisons complémentaires de l'eau en donnant les hydrates de ces ions tels que :

$$\overset{+}{NH^3 \| H \| O}\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad \text{et} \qquad \| \overset{-}{\underset{=}{\overset{=}{Cl}}} \| H \| \underset{=}{\overset{=}{O}} \| H$$

De même NH^3, en solution aqueuse, fixe les ions $\overset{+}{H}$ de l'eau pour donner $(\overset{+}{NH^4})$ et conduit ainsi à un accroissement d'ions $\overset{-}{OH}$ et par suite à une forte basicité de la solution.

Par l'action de la chaleur sur les sels d'ammonium, l'agitation thermique tend à dissocier la molécule mais, par suite des actions électrostatiques, c'est la valence complémentaire qui se rompt en redonnant NH^3 et HCl électriquement neutres.

A l'appui de notre interprétation, rappelons que les 4 liaisons possibles à l'atome d'azote sont équivalentes et que l'on obtient exactement le même corps en fixant HI à la méthylamine ou inversement CH^3I à l'ammoniac.

Les sels d'amines. — Dans l'action d'un iodure alcoolique sur l'ammoniaque par exemple :

$$NH^3 + CH^3I = [NH^3.CH^3]I$$

la fixation du radical CH^3 sur le doublet ne peut se faire qu'après une ionisation ayant laissé un sommet du carbone libre :

$$CH^3I = \overset{+}{C}H^3 + \overset{-}{I}$$

c'est au sommet libre du carbone dans l'ion CH^3 que vient se fixer le doublet de l'azote donnant ainsi une liaison de valence ordinaire.

Si l'on remplace l'ion I par un ion OH, on aura un hydrate d'ammoniaque stable si l'ammonium est quaternaire mais s'il y a un atome d'H à un sommet, l'ion OH se fixera naturellement sur lui donnant une simple molécule d'eau d'hydratation.

Les hypothèses précédentes trouvent encore une confirmation très intéressante dans l'activité optique des sels d'ammonium quaternaires : Pope et Peachey (8 *bis*) ont en effet montré que l'iodure de *phénylbenzylméthylallylammonium* :

$$\left| \begin{array}{c} C^6H^5 \\ \| \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \,\|\, N \,\|\, CH^2\text{-}CH{=}CH^2 \\ \| \\ CH^3 \end{array} \right|^{-} I$$

est dédoublable en inverses optiques (comme la représentation tétraèdrique nous le fait concevoir) et qu'en outre le pouvoir rotatoire se conserve à l'état ionisé. Il en est de même des sels du méthyl-éthyl-phényl-aminoxyde, dédoublés par Meisenheimer (9), que nous écrirons :

$$\left| \begin{array}{ccc} C^6H^5 & & C^2H^5 \\ & \overset{+}{N} & \\ CH^3 & & OH \end{array} \right|^{-} OH \quad \text{ou encore à l'état d'oxyde} \quad \begin{array}{ccc} C^6H^5 & & C^2H^5 \\ & N & \\ CH^3 & & O \end{array}$$

(L'oxygène se trouvant dans ce dernier cas sous la forme active dont nous parlerons ultérieurement.)

L'auteur explique lui-même l'activité optique de ce corps par la dissymétrie de position des 2 OH ; le premier serait, avec les trois radicaux organiques, fixé aux 4 sommets d'un tétraèdre représentant l'azote, et le 2e radical OH serait, à l'état d'ion, situé vers le milieu de l'une des faces.

D'après nos hypothèses, il est permis de penser que les amines tertiaires elles-mêmes peuvent présenter l'activité optique. Le fait n'a pas encore été signalé à notre connaissance mais mérite d'être étudié. En revanche les oximes de la série cyclique (10) présentent

(8 *bis*) *Trans. chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 519.
(9) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3966.
(10) *D. ch. G.*, t. **23**, p. 2773.

bien les isoméries que nous font prévoir les 2 schémas stéréochimiques suivants :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C \; Az \begin{matrix} \\ \\ OH \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C \; Az \begin{matrix} OH \\ \\ \\ \end{matrix}$$

isoméries tout à fait analogues aux isoméries *cis-trans* rencontrées chez les composés éthyléniques.

L'activité optique présentée par les amines disparaît assez rapidement. Nous reviendrons plus loin sur ces phénomènes de racémisation que présentent d'ailleurs les combinaisons organiques.

Pour le *phosphore*, l'*arsenic*, l'*antimoine*, la même représentation que pour l'azote peut être donnée.

Dans les combinaisons comme PCl^5, $AsCl^5$, $SbCl^5$, on peut admettre que le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, se comportent comme des métaux, ils cèdent au chlore tous leurs électrons superficiels pour donner des ions :

$$\overset{+++++}{P} \;\Big|\; \overset{-}{Cl^5}$$

Mais on peut aussi admettre, comme le fait Holroyd (1), que PCl^5 est une combinaison de 2 ions monovalents (comme le chlorure d'ammonium) :

$$\overset{+}{PCl^4} \;\Big|\; \overset{-}{Cl}$$

en tous cas l'ionisation de PCl^5 est mise en évidence par la conductibilité de ce corps dans le nitrobenzène, tandis que PCl^3, qui n'est pas conducteur dans ces conditions, doit être un chlorure métalloïdique à liaisons par covalence.

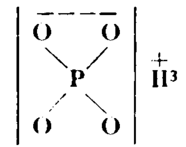
L'action de l'eau sur PCl^5 va donner, par substitution de 4 ions OH aux 4 ions Cl (comme pour le chlorure de silicium) :

$$\left|\begin{matrix} & + & \\ HO & & OH \\ & P & \\ HO & & OH \end{matrix}\right| \overset{-}{OH}$$

Les ions OH se trouvent pour les mêmes raisons que celles indiquées dans le cas du silicium plus fortement attachés par l'oxygène au phosphore que l'ion Cl; en revanche la liaison de l'hydrogène dans chacun de ces oxhydryles se trouve relâchée, en sorte

(1) *Journ. of chem. Soc.*, vol. 127 (1925), p. 2492.

que la combinaison présente des propriétés acides; par ionisation on aura :



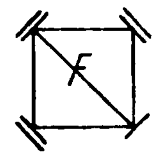
Nous verrons dans ce qui va suivre que la présence d'un O monovalent (fixé au phosphore par un doublet appartenant à cet atome) est loin d'être un cas isolé en chimie. D'ailleurs, pour mettre en évidence la différence entre les valeurs des 3 hydrogènes acides, il convient mieux de représenter l'acide phosphorique à l'état non ionisé de la façon suivante :

O OH
H P
O OH

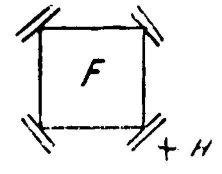
dans laquelle un ion H vient se mettre en pont entre les doublets de 2 atomes d'oxygène. Cet ion se trouve beaucoup plus aisément détachable que les deux autres.

Les atomes d'halogènes.

L'atome de fluor. — En étendant au fluor la représentation tétraèdrique précédente nous devons l'écrire :



Il n'y a qu'une valence chimique mais 3 doublets à valence complémentaire; l'acide fluorhydrique s'écrira :



On peut expliquer l'affinité considérable du fluor pour l'hydrogène ou plutôt pour un électron de valence par la forte charge positive de son noyau et son faible diamètre; en revanche, et pour les mêmes raisons, le noyau de H (proton.) lui-même sera faiblement lié et donnera très aisément un ion H. On connaît la grande aptitude de l'acide fluorhydrique à donner des molécules

complexes et nous trouverons une explication de ce fait dans les valences complémentaires attribuables aux doublets et par le faible diamètre du fluor (ou mieux par la densité électrique plus forte) qui entraîne des attractions résiduelles plus fortes. L'acide fluorhydrique par exemple, pourra donner :

F H F H

qui sera susceptible de donner des sels alcalins acides stables :

F. H. F. K.

Pour SF^6 nous devons prévoir comme pour PCl^5 une forme ionique :

F + + F F S F F F

Pour le *chlore*, le *brome* et l'*iode* un schéma identique à celui du fluor peut être utilisé, mais l'accroissement du diamètre de l'atome quand on s'élève dans la série, réduit de plus en plus l'affinité pour les électrons extérieurs. Dire que le chlore déplace le brome par exemple de ses combinaisons, c'est dire que Cl^2 prend leur électron complémentaire aux ions $\bar{Br}$ pour donner des ions $\bar{Cl}$ et des molécules Br^2.

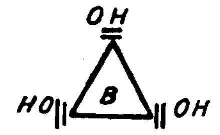
Les valences complémentaires donneront encore ici lieu à une foule de combinaisons complexes. Le chlore lui-même donnera un hydrate $Cl^2, 8H^2O$ par combinaison de Cl^2 à $4(H^2O)^2$ par exemple (molécules complexes d'eau présentes dans l'eau liquide à la température où se forme cet hydrate). De même HCl donne des hydrates $HCl, 2H^2O$; $HCl, 3H^2O$ dus aux valences complémentaires du chlore ou à celles de l'oxygène.

Cas du bore.

Le bore n'a plus, sur sa couche électronique, que 3 électrons. Sa valence étant en général trois, nous devons admettre avec Lewis-Langmuir qu'il ne donne que des liaisons polaires. Ce serait donc

la représentation purement ionique de Kossel qui représenterait ici les molécules.

D'après cette façon de voir, le bore se comporterait comme un métal. Cependant certaines combinaisons comme BH^3, $B(OC^2H^5)^3$, etc., ont les caractères chimiques des liaisons par covalence. On doit admettre que ce mode de liaison existe encore ici, mais que la charge du noyau $\overset{+++}{B}$ n'est plus suffisante pour retenir plus de 3 doublets. Ceux-ci, au lieu de se disposer aux sommets d'un tétraèdre doivent se disposer au sommet d'un triangle dont $\overset{+++}{B}$ forme le centre (12). Dans $B(OH)^3$:



par exemple, la liaison entre B et O sera plus forte qu'entre O et H en sorte que la solution sera acide. Quand on passe au terme suivant de la même série, l'aluminium, la même représentation peut se conserver et cette conception est en accord avec la structure attribuée par Bragg (Mauguin, Structure des cristaux p. 247) à l'alumine; cette structure comporte en effet 2 atomes Al symétriquement disposés par rapport au centre d'un triangle équilatéral aux sommets duquel sont disposés les 3 atomes O: mais le diamètre de l'atome Al étant supérieur à celui de B, les forces électrostatiques qui retiennent les ions O accolés décroissent d'intensité et il en résulte que le caractère acide de l'hydrate s'atténue tandis que le caractère basique croît.

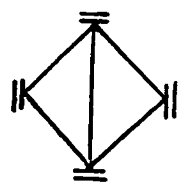
Cas des gaz rares.

Les gaz rares sont chimiquement saturés. L'*hélium* possède seulement un doublet superficiel. Les autres possèdent huit électrons que nous devons, d'après ce qui précède, supposer disposés en doublets aux 4 sommets d'un tétraèdre régulier.

(12) La forme tétraèdrique de l'atome de bore se rencontre toutefois dans les fluoborates; Bragg (2ème *Conseil de Chimie*, p. 195) montre en effet par l'analyse à l'aide des rayons X que les 4 atomes de F sont disposés symétriquement autour de l'atome de B en sorte que le fluoborate de potassium par exemple doit s'écrire :

$$\left| \begin{matrix} F & & F \\ & B & \\ F & & F \end{matrix} \right|^{-} K^{+}$$

L'ion $\overset{-}{F}$, grâce à sa grosse affinité, peut venir saturer à 8 électrons la couche superficielle de B et faire ainsi rentrer ce métalloïde dans le type général.



Ce schéma indique bien la saturation chimique au sens que nous avons donné à ce mot, mais l'existence de doublets montre que ces gaz peuvent encore posséder des valences complémentaires et il a été en effet signalé des hydrates d'argon et diverses autres combinaisons labiles.

Les liaisons sont d'ailleurs dans ce cas très labiles par suite du très petit diamètre de l'atome : le noyau fortement positif refoule le proton qui tend à s'accoler à un doublet.

Cas des métaux, les ions.

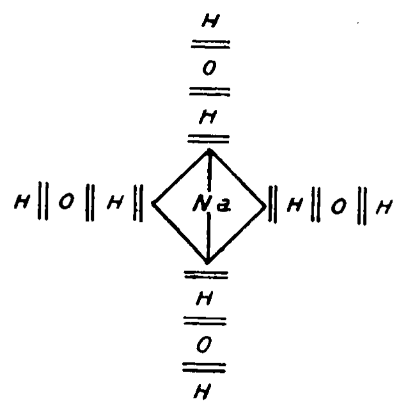
Dans le métal, suivant le schéma de Lewis-Langmuir, les électrons présents sur la couche externe ne sont que très faiblement fixés; ils sont captés par les métalloïdes qui complètent ainsi leur couche superficielle à 8 électrons donnant des ions négatifs, tandis que le reste métallique, débarrassé de ses électrons, donne l'*ion positif*. C'est cette mobilité des électrons superficiels de l'élément qui caractérise le métal. L'ion métal possède donc, d'après cette théorie, une structure de ses couches électroniques identique à celle du gaz rare qui le précède dans la classification; il en diffère par une charge plus forte du noyau (avec un excédent de charges positives égal au numéro d'ordre de la colonne dans laquelle il se trouve) et par un diamètre plus faible (car c'est la 2e couche électronique qui est à considérer).

Il y a exception pour les éléments métalliques qui suivent le titane, éléments pour lesquels la couche intérieure est plus fortement chargée en électrons; nous ne nous occuperons pas de ces éléments dans ce qui va suivre.

Les ions $\overset{+}{M}$ et $\overset{-}{A}$ donnés ainsi par la combinaison du métal M et du radical acide A, se trouvent attirés l'un vers l'autre par l'attraction électrostatique tendant à redonner une liaison par covalence. Cette attraction est d'autant plus forte, pour un même ion A, que la charge du noyau est plus forte et que son diamètre est plus faible : Un élément aura par suite un caractère métallique plus fort que ceux qui sont à sa suite sur la même ligne ou qu'un qui le précède dans la même colonne de la classification périodique (en mettant toujours à part les éléments anormaux).

Mais un ion métallique possèdera encore, grâce aux doublets de sa couche électronique, très condensée, des valences complémentaires et nous concevons ainsi l'extrême *aptitude que possèdent ces ions à se combiner à l'eau* pour donner des hydrates et aux autres sels pour donner des sels doubles. Dans les hydrates, les molécules d'eau H^2O ou $(H^2O)^n$, ne doivent pas être distribuées n'impo

comment mais sont liés à l'ion par ses doublets, c'est ainsi que nous pourrons avoir des hydrates de Na à symétrie tétraèdrique tels que :



Pour les éléments de la 1re ligne, dont la structure est celle de l'hélium, il ne doit plus y avoir que deux valences complémentaires.

Ces hydrates pourront se juxtaposer dans les édifices cristallins où ils seront unis par les attractions électrostatiques et parfois orientés par les liaisons complémentaires.

Liaison par covalence dans le cas des métaux.

Les métaux sont susceptibles d'entrer dans la composition d'ions complexes, comme Mn dans l'ion $\overline{MnO^4}$, Pt dans l'ion $\overline{\overline{PtCl^6}}$, Al dans l'ion $\overline{\overline{\overline{AlO^3}}}$, etc.; ou bien encore de donner des oxydes non ionisables; il semble logique d'admettre, dans ces cas, que le métal est combiné, comme le serait un métalloïde, par covalences.

Comme nous l'avons déjà signalé pour l'aluminium à propos du bore, ces liaisons par covalence doivent être assimilées à celles des métalloïdes : elles se fout encore par mise en commun de doublets, mais dans le cas des métaux les forces électrostatiques qui maintiennent ces doublets sur la couche électronique superficielle sont faibles, ceux-ci se séparent aisément, emportés par l'atome métalloïdique combiné; en outre, par suite de la faiblesse des attractions électrostatiques, *le nombre des doublets fixés par le métal ne dépasse pas en général le nombre de ses électrons de valence.* Le cas le plus intéressant à ce point de vue est celui des oxydes métalliques.

Les oxydes des métaux de 1er groupe sont solubles dans l'eau et très basiques : le doublet qui fixe l'oxygène au métal (dans M.OH) est, en effet, assez faiblement attaché au noyau qui ne possède qu'une charge + en excédent et a un gros diamètre ; la basicité ira en croissant quand on descend dans le groupe par suite de la croissance du diamètre. La basicité des oxydes va en décroissant,

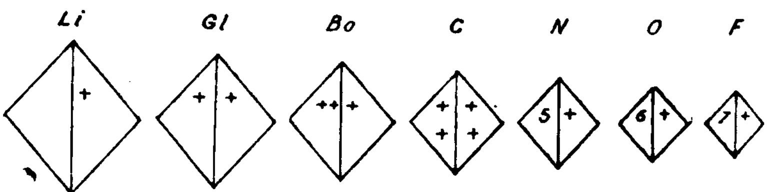
au contraire, quand on se déplace vers la droite sur une ligne de la classification périodique. Ceci est attribuable à l'accroissement de la charge + du noyau des éléments et à la réduction du diamètre de l'atome (13) : le doublet électronique qui joint l'oxygène à l'élément (et par suite l'oxygène lui-même) se trouve plus fortement attaché. Nous avons vu que, quand on arrive aux métalloïdes, c'est la liaison entre O et H qui, dans M.O.H., devient la plus fragile ; l'oxygène fortement attaché à M., retient lui-même fortement le doublet qui le lie à H ; le noyau + de H est au contraire écarté par l'accumulation des charges positives de M.O. en sorte que c'est un ion $\overset{+}{H}$ qui tend à se séparer.

Les *hydrures* offrent un autre exemple remarquable : dans l'électrolyse de l'hydrure de lithium, l'ion H, au lieu d'aller à la cathode comme dans les hydrures métalloïdiques, va à l'anode, montrant bien que c'est ici l'H qui a enlevé son électron au métal pour donner un ion $\overset{-}{H}$ (14).

Dans les *alliages métalliques*, lorsqu'il se forme des combinaisons, celles-ci ne peuvent plus du tout être prévues d'après les valences habituelles : la liaison des atomes se fait en effet par un ou plusieurs doublets plus ou moins mobiles et dans des proportions qui dépendent fortement des concentrations.

Les molécules des métaux purs sont en général monoatomiques à cause de la mobilité des électrons qui, sans doute accouplés en doublets, passent aisément d'un atome à l'autre en donnant intermédiairement des combinaisons éphémères immédiatement ionisés.

(13) Nous pouvons matérialiser maintenant ce fait ; un atome saturé chimiquement ou un ion aura une couche extérieure à 8 électrons, les éléments de la 1re ligne de la classification pourront donc être représentés par les schémas suivants, en mettant en évidence la charge positive de leur noyau :



Ce schéma met en évidence l'accroissement de la charge + du noyau, et son influence croissant sur la couche extérieure négative (influence qui provoque une diminution de diamètre) ; il permet d'autre part d'entrevoir l'influence réciproque des atomes dans une molécule.

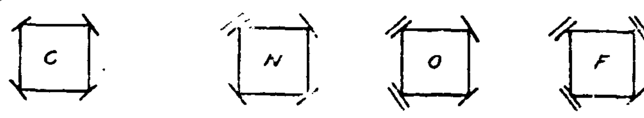
(14) C'est sans doute à cette formation simultanée d'ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}$ par l'action de la molécule H^2 sur le métal, qu'est due l' « activation » de l'hydrogène dans la catalyse par les métaux divisés : les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{H}$ formés peuvent se fixer sur les doubles liaisons agissant sous la forme polaire :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! \overset{+}{\underset{|}{C}} - \overset{-}{\underset{|}{C}} \!<\!\! \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$$

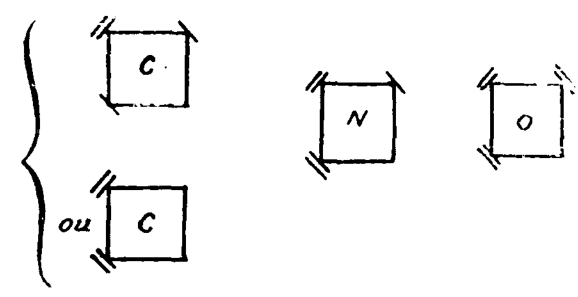
Les valences anormales.

Les formes actives des éléments et les valences anormales.

Nous avons admis pour la série des métalloïdes, les types schématiques suivants :



Mais on peut aussi admettre que, soit directement, soit par l'effet d'un dédoublement en ions, 2 simplets se trouvent assemblés en un doublet en donnant les types suivants pour les 3 premières séries de métalloïdes :



sous ces formes, les métalloïdes doivent être doués de propriétés particulières et particulièrement actives puisqu'ils sont susceptibles de se fixer sur une molécule saturée quelconque par l'intermédiaire d'un de ses doublets qui, venant se fixer au sommet du tétraèdre privé d'électron, donnera une véritable liaison chimique.

On a là, sans doute, des *formes « actives » de ces métalloïdes* et leur existence peut permettre d'entrevoir le mécanisme de diverses réactions catalytiques en même temps que d'expliquer les valences anormales de ces éléments.

On peut concevoir la production de ces formes actives par un dédoublement des molécules qui, grâce à la solidité des doublets, les conserve au lieu de les dissocier pour donner des atomes normaux ; par exemple :

L'oxygène semble exister sous cette forme active dans les peroxydes, par exemple :

BaO^2 que nous écrirons

ou encore pour distinguer les valences anormales :

$$Ba = O \parallel O$$

de même le peroxyde d'acétyle :

$$(CH^3CO)^2 = O \parallel O, \text{ etc.}$$

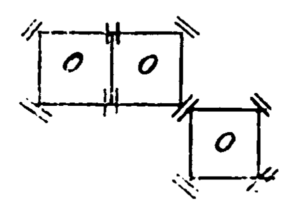
Nous écrirons de même l'eau oxygénée :

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!> O \parallel O$$

On peut, à l'aide de cette formule, interpréter la décomposition de l'eau oxygénée par certains oxydants : on peut concevoir en effet l'O actif quittant la molécule d'eau pour se fixer sur un O également actif de l'oxydant, rendant encore plus fragile la liaison de celui-ci; cette liaison se détache en laissant au radical lié R le doublet qu'il partageait avec lui :

$$R \parallel O + H^2O \parallel O \longrightarrow R \parallel O \parallel O + H^2O \longrightarrow R + H^2O + \bar{O} \parallel \bar{O}$$

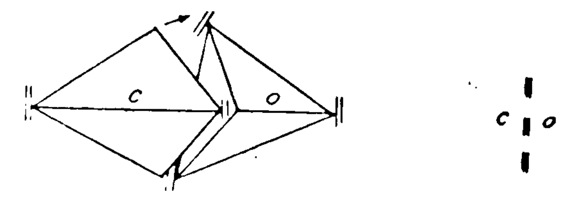
et la molécule O^2 ainsi formée donne immédiatement une molécule ordinaire par la mise en commun d'un 2e doublet entre les 2 atomes d'O. L'ozone doit de même s'écrire à notre avis :



cette représentation met en relief l'existence dans l'ozone d'un O actif sur les trois.

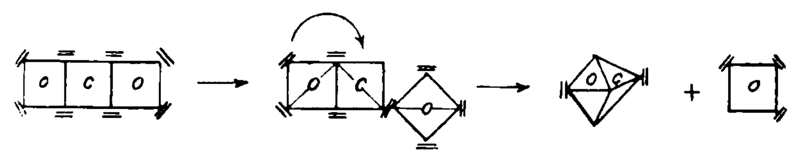
On voit, en particulier, la possibilité d'expliquer par cette théorie la catalyse d'oxydation, l'oxydation induite et le pouvoir antioxygène.

Pour le *carbone*, la forme active permet de comprendre la raison de certaines combinaisons telles que CO que nous écrirons :

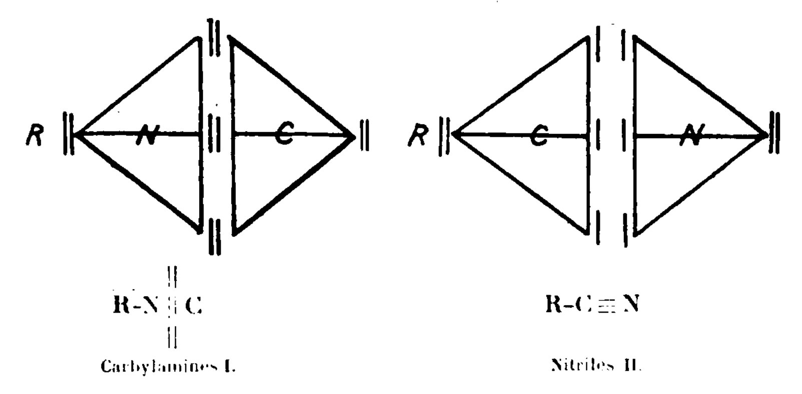


corps relativement stable comme l'acétylène et qui se forme dans

des conditions analogues. La dissociation à haute température de CO^2 en $CO + O$ pourra s'écrire :



Dans la série de l'azote nous pouvons interpréter de la même façon les carbylamines (15) dont nous écrirons la formule I tandis que les nitriles sont représentées par la formule II :



Carbylamines I. Nitriles II.

On peut également concevoir par cette théorie la structure des combinaisons oxygénées du chlore :

Cl ‖ O ‖ K — *hypochlorite*

O = Cl(= O) — O — K — *chlorate*

O ‖ Cl(= O)(= O) — O — K — *et perchlorate*

ou sous la forme ionisée

$\left| O \| Cl(=O)(=O) \| O \right|^{+} \; K^{-}$

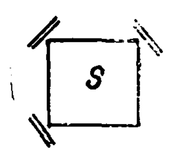
et l'on conçoit la transformation successive de l'hypochlorite en chlorate puis perchlorate à chaud par fixation sur Cl des atomes

(15) La représentation ordinaire $C \equiv N-R$ peut difficilement se concevoir par la représentation stéréochimique classique du carbone.

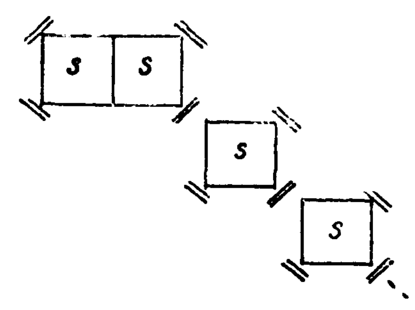
d'oxygène actif libérés par la décomposition d'un ion $\overline{ClO}$: en ion $\overline{Cl}$ + O act. :

$$\|\overline{\underline{Cl}}\|\overline{\underline{O}}\| \rightarrow \|\overline{\underline{Cl}}\| + \overline{\underline{O}}\|$$

Le *soufre* est sans doute le métalloïde qui présente le plus d'anomalies au point de vue de la valence; on peut interpréter ces anomalies en admettant que très aisément le soufre agit sous sa forme active :

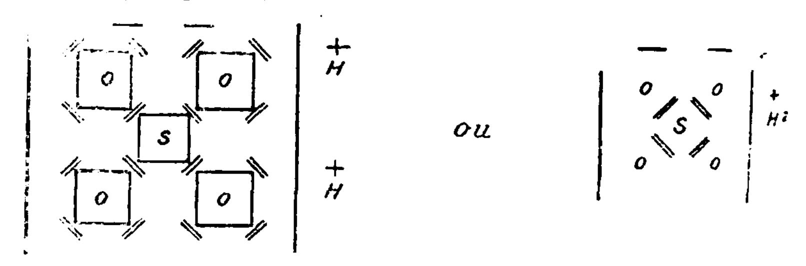


C'est ainsi que le soufre, à l'état de vapeur présente la plus grande diversité dans la grandeur de la molécule (S^8 au point d'ébullition). A la molécule normale S^2 s'associent les atomes actifs :



De même des atomes S actifs se fixent sur H^2S pour donner H^2S^x, sur les sulfites pour donner les hyposulfites, etc.

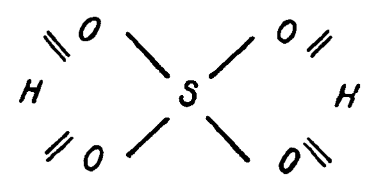
Pour représenter l'acide sulfurique, nous sommes conduits comme nous l'avons fait pour PO^4H^3 et pour des raisons semblables (voir p. 1116) à lui donner une forme symétrique (16) :



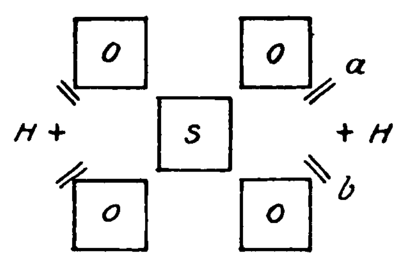
(16) Ce schéma de l'ion SO^4 (ainsi que celle de l'ion ClO^4) est confirmé par l'analyse par les rayons X. — Voir Bragg, 2e *Conseil de Chimie*. 1926, p. 53.

dans l'ion symétrique $\overset{--}{SO^4}$ on peut regarder la charge électronique en excédent comme appartenant au soufre (il y a 4 O actifs encadrant S).

On peut sous la forme non ionisée représenter l'acide sulfurique par la formule symétrique :



Nous mettons ainsi en évidence l'influence d'un O sur l'acidité d'un groupe oxhydryle voisin. On conçoit, en effet, que le noyau $\overset{+}{H}$ qui se trouve soumis aux attractions différemment orientées des doublets *a* et *b*



se trouve plus écarté d'un doublet que si celui-ci existait seul et par suite plus facilement libérable par l'agitation thermique ou par l'action ionisante de l'eau. Cette remarque semble susceptible d'être généralisée aux divers oxyacides forts, par exemple NO^3H s'écrira :

$$O = N \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + H$$

et $R.CO^2H$:

$$R = C \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} + H$$

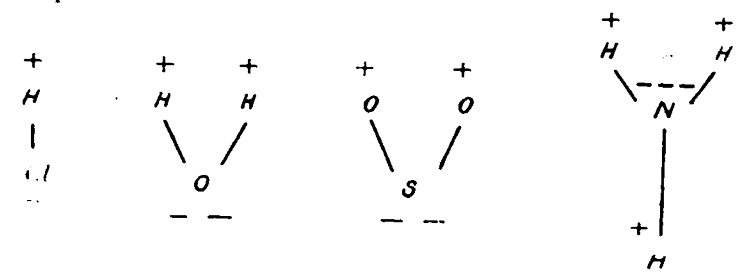
Ce dernier corps ayant une acidité moindre que les précédents par suite d'une dissymétrie dans la position des 2 atomes d'oxygène.

La polarité moléculaire.

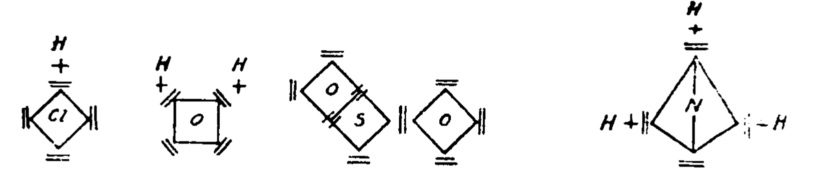
Un ensemble de faits physiques semble également trouver dans l'hypothèse que nous proposons une interprétation intéressante : ce sont la polarité électrique et la polarité magnétique mises en

évidence par le phénomène de Kerr pour la 1re, par le phénomène de Cotton et Mouton pour la 2e.

V. Henri (17) est conduit, pour interpréter la dissymétrie électrique, à supposer la molécule dissymétrique et à écrire, par exemple :



Nous trouvons ici la représentation plane de nos schémas stéréochimiques dissymétriques :



et les dissymétries électriques mesurées dans les molécules (18) se classent bien dans l'ordre de grandeur que l'on peut prévoir par nos schémas : alors qu'elle est nulle ou très faible pour les carbures saturés, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le chlore (moments électriques $\mu < 1.5.10^{-19}$) pour lesquels nos schémas ne laissent prévoir qu'une dissymétrie électrique faible ou nulle, elle devient forte dès que le schéma stéréochimique fait prévoir une dissymétrie importante, par exemple :

	($\mu.10^{-19}$)
H^2O à 100°	18,7
HCl vapeur	10,34
SO^2	17,6
NH^3	15,3
CH^2Cl^2 liquide	17,3
CH^3OH vapeur	18,6
$C^5H^{11}OH$	21,5
CH^3-CO-CH^3	20,8
C^2H^5-CO-CH^3	25,6

On pourrait sans doute calculer la dissymétrie électrique correspondant à chacun de nos schémas, mais notons qu'il serait nécessaire, pour avoir un calcul exact, de tenir compte de l'influence de

(17) Structure des molécules, *Soc. Chim. Phys.*, 1925, p. 20.
(18) *Idem*, p. 19.

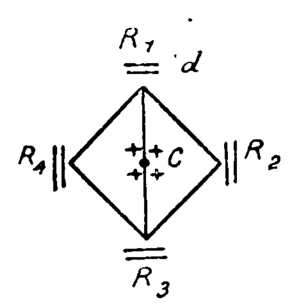
la dissymétrie de la molécule sur la position respective des groupes électroniques et du noyau dans chaque atome.

Enfin, les travaux de Brillouin (1913) et de Born et ses élèves (1923) (19) ont montré que non seulement les molécules sont électriquement anisotropes, mais que *les ions eux-mêmes sont déformables sous l'action du champ électrique ou du champ magnétique.* L'action de ces champs sur les orbites électroniques que nous avons supposées et sur les noyaux permet de comprendre cette déformation sans qu'il soit nécessaire d'insister.

Quelques applications de la théorie précédente à la chimie organique.

Les considérations précédentes permettent, pensons-nous, d'interpréter et de prévoir le sens des actions réciproques des fonctions dans la molécule organique.

Dans la représentation tétraédrique de l'atome de carbone, nous voyons qu'au centre se trouve un noyau chargé de 4 protons en excédent sur les charges négatives :



Ce noyau C (que la physique permet de considérer comme ponctuel) est soumis à l'action des électrons des 4 doublets tournant autour des 4 sommets. Si nous considérons les électrons d'un doublet *d*, ceux-ci sont eux-mêmes en équilibre (19 *bis*) sous l'action combinée des forces suivantes :

1° Les attractions du noyau C et celles des noyaux les plus voisins du radical R_1 fixé à *d;*

2° Les répulsions électrostatiques réciproques des deux électrons et celles des électrons voisins;

3° Des forces électromagnétiques diverses.

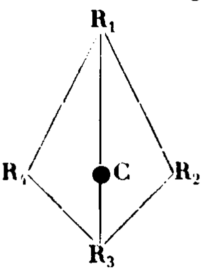
Inversement, le noyau C est soumis d'une part à l'action attractive des quatre doublets et d'autre part à l'action, généralement répulsive, des restes des radicaux fixés R_1 R_2 R_3 R_4.

Si ces quatre radicaux sont identiques, le tétraèdre est régulier et le noyau C est au centre.

(19) V. Henry, *loc. cit.*, p. 26.

(19 *bis*) Nous ne faisons aucune hypothèse sur la valeur même de ces forces d'attraction ou de répulsion électrostatiques ou électromagnétiques.

Mais si l'un des radicaux, R_1 par exemple, se trouve lié par un atome, dont la charge nucléaire positive est plus forte ou plus rapprochée de C que celle des atomes liant les autres radicaux, il se produit aussitôt une dissymétrie du tétraèdre. Le centre du doublet *d* se trouve écarté de C et rapproché de R_1, le centre C, au contraire, se trouve refoulé vers le plan de R_2 R_3 R_4. Le carbone est alors représenté par un tétraèdre irrégulier.



Nous voyons ainsi se préciser la représentation classique schématique du carbone; nous voyons que le tétraèdre de Van't Hoff et Lebel peut se déformer sous l'influence des radicaux qui lui sont attachés et nous pouvons prévoir le sens de cette déformation.

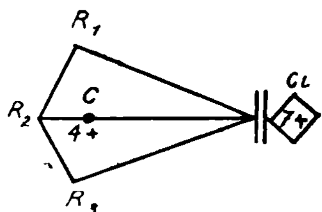
Nous prévoyons le bénéfice que l'on peut espérer tirer de cette hypothèse pour la prévision ou l'interprétation des actions mutuelles des fonctions. Précisons quelques-unes de ses conséquences.

Force de liaison entre deux atomes.

La force chimique qui relie deux atomes l'un à l'autre (dont les noyaux sont C et C′) doit être mesurée par le travail nécessaire pour séparer ces deux atomes (avec leur cortège de radicaux) en éloignant C de C′ jusqu'à l'infini. Ce travail dépendra principalement, en général, de la charge des noyaux C et C′ et de leur distance.

L'affinité dépendra donc, d'une part, de la nature des atomes, d'autre part de celle des radicaux fixés.

Si C est un atome de carbone, par exemple, et C′ un atome de Cl, ce dernier, à cause de son plus petit diamètre et de la surcharge de son noyau (7 protons), tendra à s'écarter de C mais à rapprocher de lui le doublet *d*, beaucoup plus qu'un atome de carbone qui occuperait la même position, puisque dans ce cas on n'a que 4 protons, un diamètre plus grand et la même charge électronique superficielle de l'atome saturé :



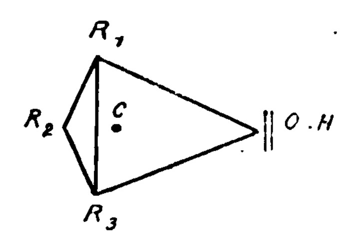
Cet atome de Cl pourra donc se séparer assez aisément de C en entraînant avec lui le doublet. Il en serait de même des éléments qui sont à droite de C dans la classification périodique (éléments positifs).

Cas de la liaison à l'H. — Pour comparer la force de liaison d'un atome d'H au carbone avec celle d'un autre atome de carbone, la discussion théorique est, sans doute, assez délicate. Mais l'étude chimique d'un cas particulier va nous permettre de faire cette comparaison.

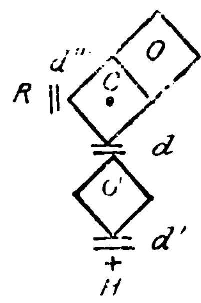
Dans l'alcool méthylique :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-O.H \\ | \\ H \end{array}$$

l'oxygène est fortement lié au carbone. L'enlèvement de OH avec un hydrogène voisin pour former une double liaison, est d'autant plus facile que l'alcool est plus substitué et il est particulièrement aisé pour les alcools tertiaires. Nous en conclurons que, pour l'alcool tertiaire, le groupement OH se trouve écarté du noyau de C :



Ceci revient à dire, qu'en substituant dans l'alcool méthylique des radicaux carbonés R_1, R_2, R_3 aux atomes de H, on attire progressivement le noyau C vers les sommets correspondants. *Donc un radical carboné se comporte comme un radical moins positif que H.* Appliquons ce résultat au cas des acides. Si dans l'alcool tertiaire ci-dessus on substitue à R_2 R_3 un atome d'O, on obtient un acide :



le noyau de C se trouve fortement refoulé vers les sommets opposés à ceux que sature cet atome d'O et par suite il se rapproche du

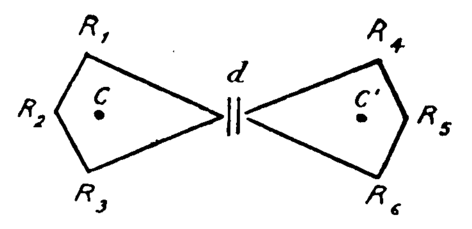
doublet *d* réunissant C à OH. Le noyau O' de O (dans OH) se trouve par suite écarté de ce même doublet; le noyau + de H se trouve par suite écarté de *d'*; $\overset{+}{H}$ est donc aisément mobile et particulièrement ionisable, *on a une fonction acide*.

Si maintenant nous considérons le radical R fixé au radical fonctionnel CO^2H; si R est un atome d'H on a un acide fort, l'acide formique; si R est le radical CH^3, le noyau de C est déplacé vers lui, on a un acide plus faible; si on remplace successivement les 3 H de CH^3 par 3 radicaux carbonés, le noyau de ce carbone se trouve progressivement écarté de C qui, lui-même, se rapproche de *d* et, par suite, s'éloigne de *d*. L'acidité va donc en décroissant *à mesure que les substitutions s'accumulent sur le carbone lié du radical R*. cette loi est bien connue des chimistes, les acides dans lesquels le radical R est tertiaire ont une acidité voisine de celle des phénols (20).

Voyons maintenant l'action des substitutions sur la liaison entre atomes de carbone. Si nous partons de l'éthane par exemple :

$$CH^3\text{-}CH^3$$

et que nous remplacions successivement les 6 atomes d'H par des radicaux carbonés, nous devons réduire la solidité de la liaison entre les deux carbones :



ce que vérifie la pratique.

Si même les radicaux R_1 R_2 R_3 deviennent particulièrement chargés comme c'est le cas pour des radicaux phényliques ou polyphényliques, cette attraction de C peut être assez forte pour que la liaison *d* se coupe. C'est le cas du di-triphénylméthyle qui est en partie dissocié en triphénylméthyle, dans lequel le carbone se présente comme trivalent :

$$(C^6H^5)^3 \; C.C. \; (C^6H^5)^3 \longrightarrow 2(C^6H^5)^3 \; C$$

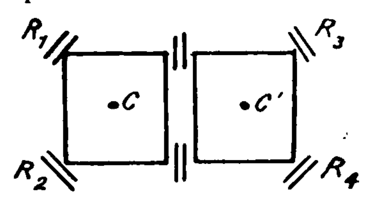
La dissociation est complète avec le trinaphtylméthyle. Au contraire, le tetraphénylméthane est très stable, les attractions sur le noyau C sont symetriques, elles conduisent donc à un atome de C très condensé et à 4 liaisons très fortes. Les sels de triphénylméthyle et le triphénylcarbinol ont leurs radicaux acides ou OH très mobiles; au contraire, l'acide triphénylcarbonique est un acide

(20) Voir en particulier MENSCHUTKIN, *Lieb. Ann.*, 1879, t. 195, p. [illegible]; t. 197, p. [illegible].

très faible; ce qui précède permet d'expliquer aisément ces faits.

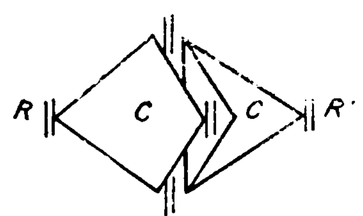
Cette théorie veut illustrer et préciser la notion d'affinité variable émise par Werner et développée par Orékhoff (21).

Les liaisons multiples. — Dans la double liaison les doublets communs seront disposés entre les atomes suivant le schéma :



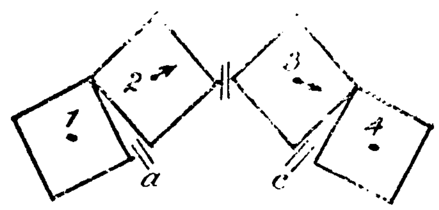
Lorsque la double liaison s'ouvrira (par exemple, sous l'effet de l'agitation thermique), le doublet correspondant, par suite de sa solidité, au lieu de se dissocier en 2 trajectoires électroniques, restera attaché à l'un des atomes de carbone qui se trouvera ainsi chargé d'un électron en excès tandis qu'à l'autre atome manquera ce même électron. On retrouve ainsi l'expression précisée de la *théorie polaire de la double liaison*, théorie développée par Lowry (22).

La triple liaison sera, de même, représentée par deux tétraèdres ayant 3 sommets communs, centres de 3 doublets communs (schéma II).



Les noyaux des 2 C triplement liés se trouvent sous l'effet de leur action mutuelle et par suite du rapprochement des centres des tétraèdres, refoulés vers les sommets opposés de ceux-ci. Si à un de ces sommets se trouve un atome d'hydrogène, le noyau de ce dernier se trouve influencé par le déplacement du noyau C; cet hydrogène doit donc avoir des propriétés acides; on vérifie ce fait chez les acétyléniques vrais.

Liaison de Thiele. — Considérons maintenant deux doubles liaisons conjugées :



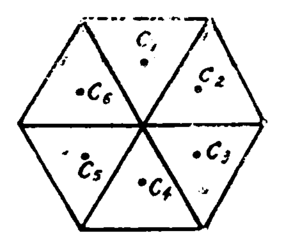
(21) HALLER. *Les actualités de la Chimie contemporaine* (3e série), 1925.
(22) *Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 822.

Si une double liaison s'ouvre en *a* le doublet électronique restera sur le carbone dont le noyau est le moins distant; supposons que cela soit sur le carbone 1, le noyau de 2 est déplacé dans le sens de la flèche (il se rapproche du plan des 3 autres sommets et, par suite, du sommet *b*), le noyau 3 est alors déplacé à son tour comme il est indiqué et se rapproche du doublet *c* par exemple; ce doublet, par suite du déséquilibre, a des tendances à être attiré par le noyau 3 et la liaison *c* s'ouvre, en sorte que l'on a la chaîne ionisée :

$$-\overset{-}{C_1}-\overset{-}{C_2}-\overset{-}{C_3}-\overset{+}{C_4}-$$

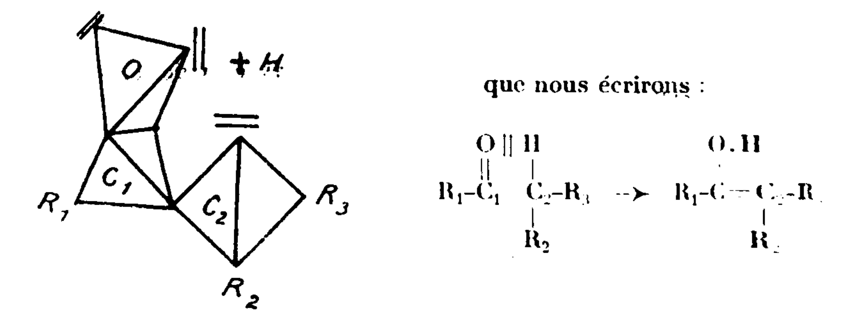
Nous retrouvons ainsi l'expression polaire donnée par Lowry aux liaisons de Thiele.

Cette même interprétation appliquée à la benzine conduit à donner à ce corps une formule très condensée telle que la suivante, dans laquelle les sommets des 6 atomes de C se trouvent mutuellement saturés au centre de l'hexagone :



Il y aurait en ce centre trois doublets disposés sur 3 trajectoires obliques. Cette forme peut expliquer la solidité et la saturation apparente de l'ensemble.

L'énolisation. — Dans une cétone dont le carbone voisin du carboxyle est hydrogéné, un de ces atomes d'hydrogène peut venir se mettre en face d'un des doublets à valence supplémentaire de l'oxygène, par exemple suivant le schéma :

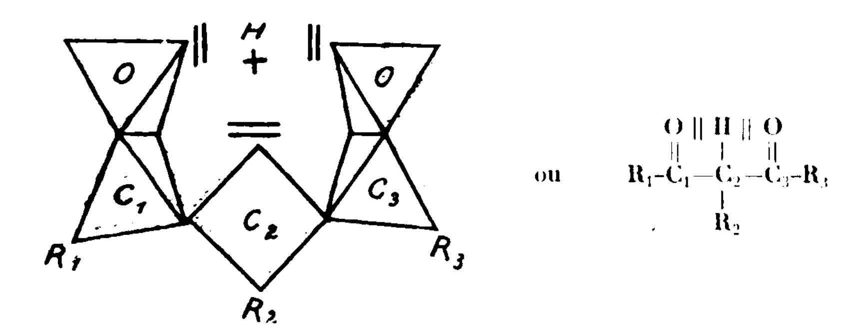


$$\begin{matrix} O\,\|\ H & & O.H \\ \|\quad\ | & & \\ R_1-C_1\quad C_2-R_3 & \longrightarrow & R_1-C=C_2-R_3 \\ | & & | \\ R_2 & & R_2 \end{matrix}$$

La molécule pourra ainsi passer très facilement de la fonction

cétone à la fonction énol par un simple balancement du proton de l'hydrogène entre les deux doublets qui l'encadrent, suivi d'un passage de la double liaison entre C_1 et C_2 (passage qui résulte de l'ionisation provoquée par le départ du noyau H).

Dans les β-dicétones, l'effet ci-dessus est exagéré; la dicétone peut, en effet, s'écrire :



L'hydrogène se trouve ainsi encadré par trois doublets, celui du carbone et deux doublets de valences complémentaires de l'oxygène. Cet hydrogène, par suite de sa position, possèdera des propriétés acides très nettes.

La racémisation. — Nous devons insister sur ce point que la représentation tétraédrique que nous donnons pour les divers atomes n'est pas rigide. Comme les sommets du tétraèdre ne sont que les positions moyennes des centres des trajectoires des électrons, ces positions se déplacent sous l'influence des champs électriques ou magnétiques externes ou internes.

Si, en particulier, un doublet se détache d'un atome par le fait d'une ionisation, ou bien manque par suite de l'insuffisance de la charge nucléaire, comme nous l'avons vu pour le bore, les trois doublets restants doivent, par le fait des actions électriques ou magnétiques, tendre à se centrer, au moins en première approximation, sur les sommets d'un triangle équilatéral ayant le noyau pour centre. Ce fait nous permet d'expliquer entre autres les phénomènes de racémisation qui, assez rarement observables à la température ordinaire, dans les combinaisons organiques peu ionisées, deviennent souvent, au contraire, nous l'avons dit, rapides au point de ne plus permettre l'observation de l'activité optique avec les atomes autres que le carbone. Dans une combinaison ou un ion dissymétrique de cette sorte :

$$\begin{matrix} R_1 \diagdown & & \diagup R_3 \\ & A & \\ R_2 \diagup & & \diagdown R_4 \end{matrix}$$

si R_1 vient à se détacher de A par ionisatio en emportant le don-

blet qui le lie à A, les trois radicaux restants R_2 R_3 R_4 tendent à se mettre dans un même plan avec A ; et si R_1 vient se fixer à nouveau, sous l'effet des actions électrostatiques, il pourra alors le faire soit en avant soit en arrière de ce plan, donnant ainsi naissance aux deux inverses optiques possibles.

L'action des fonctions voisines pourra parfois orienter le sens de cette substitution et c'est sans doute dans une action de cet ordre qu'il faut chercher l'explication de l'inversion de Walden.

Conclusions.

Nous avons cherché dans ce qui précède à tirer de nos connaissances sur la constitution des atomes une représentation stéréochimique des éléments chimiques. Nous nous sommes efforcé de réduire au minimum, dans cette théorie, les hypothèses nouvelles et à déduire logiquement nos modèles des données physiques, des théories déjà existantes et des propriétés chimiques. Ces modèles sont sans doute très imparfaits, ils ont besoin certainement de nombreuses retouches qu'indiquera l'étude des cas particuliers; ils susciteront certainement des objections et des critiques mais nous croyons que l'importance de la représentation stéréochimique des éléments est telle pour les chimistes qu'il est utile de donner dès aujourd'hui à ce problème une ébauche de solution quelque imparfaite qu'elle soit, car les critiques qu'elle ne manquera pas de soulever ne pourront pas ne pas être fécondes.

Dans la théorie qui précède, nous avons pensé que les électrons superficiels venaient se disposer sur des orbites centrés aux sommets d'un tétraèdre; quand leur nombre dépasse 4 ils viennent se disposer par deux sur une même orbite. Nous avons été conduits ainsi à considérer diverses sortes de valences et à en préciser la nature :

1° La valence chimique ordinaire, caractérisée par la mise en commun d'un électron de chacun des deux atomes liés, ces deux électrons formant un doublet gyroscopique stable unissant les 2 atomes ;

2° La valence polaire : le doublet de liaison entre les 2 atomes reste fixé à l'un d'eux (ion négatif), le 2e atome, privé d'un électron et par suite chargé positivement, forme un ion positif; les deux ions se trouvent, en milieu non ionisant, accolés par l'attraction électrostatique qui rétablit souvent la liaison chimique ;

3° La valence de coordination, qui est une valence moléculaire, un accolement de deux molécules par l'intermédiaire d'un noyau H ou d'un ion positif (23) ;

4° La valence d'activation que l'on rencontre dans les atomes électriquement neutres, dont un des sommets est dépourvu d'élec-

(23) Nous laissons de côté pour le moment les valences de coordination des éléments anormaux de la classification périodique.

tron, comme par exemple l'oxygène ayant ses 6 électrons de valence groupés en trois doublets à 3 sommets du tétraèdre. Le sommet dépourvu d'électron pourra se fixer à un doublet d'un atome saturé en donnant une liaison chimique et nous avons trouvé dans cette façon de voir l'interprétation des valences chimiques anormales de divers métalloïdes, en même temps que de l'activation de certains atomes ou molécules.

Nous avons appliqué notre théorie à un certain nombre d'exemples et nous avons été conduits à des représentations qui semblent, en général, d'accord avec les faits chimiques et physiques. Nos représentations paraissent logiques; les faits chimiques et les études physiques doivent permettre d'en préciser l'application à chaque cas particulier.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUILLET 1927.

Présidence de M. Ch. MOUREU, *président d'honneur.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre titulaire :

M. Robert SCHMIDT.

Un pli cacheté a été déposé par M. DŒUVRE, à la date du 16 juillet 1927.

M. le Président salue M. le Professeur MADINAVEITIA, de Madrid, présent à la séance.

M. le Président donne lecture du télégramme suivant, reçu par la Société :

Wageningen, 16 juillet. — La Société Chimique Néerlandaise, réunie en Assemblée générale, à Wageningen, pour célébrer le centenaire de la naissance du grand chimiste Marcelin BERTHELOT, envoie meilleurs souhaits à la Société sœur qui a compté tant d'éminents hommes parmi ses membres.

OLIVIER, président,
DONK, secrétaire.

Il remercie la Société Chimique Néerlandaise de ses souhaits.

M. FOURNEAU présente à la Société le 1er volume d'un *Traité de Chimie Organique* en langue tchèque, de M. VOTOCEK.

Il présente l'édition allemande de son ouvrage : *Heilmittel der organischen Chemie und ihne Hestellnng (éditeur*, Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig).

M. MOUREU présente un ouvrage dans les termes suivants :

J'ai l'honneur d'offrir à la Société chimique, pour sa Bibliothèque, le présent volume, intitulé : *Discours et Conférences sur la Science et ses applications*, que vient d'éditer la maison Gauthier-Villars.

Dans ces études, je me suis efforcé de mettre eu relief le rôle de plus en plus important de la Science dans la vie moderne, et j'ai insisté sur la nécessité d'encourager la recherche scientifique, d'où découlent, en dernière analyse, tous les progrès de l'industrie, de l'agriculture, de la médecine de l'hygiène.

Voici quelques-unes des questions traitées : *Un grand chimiste, Sir William Ramsay; Lavoisier et ses continuateurs; Les gaz de combat; Un voyage à Madagascar; Stéréochimie, physico-chimie, biologie; Maurice Barrès et la Science; Chevreul et les corps gras; La catalyse antioxygène; Les gaz rares des gaz naturels; Science et recherche scientifique en France.*

M. Gabriel Bertrand annonce dans les termes suivants, à la Société Chimique, la mort du biochimiste allemand Kossel :

« J'ai le regret de faire connaître à la Société Chimique de France la mort du savant chimiste et physiologiste Albrecht Kossel, professeur à l'Université de Heidelberg, bien connu par ses belles recherches sur les bases hexoniques, les protamines et la constitution des matières protéiques, recherches qui lui avaient valu un prix Nobel. Né à Rostok en 1853, A. Kossel avait été nommé successivement privat-docent à Strasbourg en 1881, directeur du laboratoire de chimie de l'Institut de Physiologie de Berlin en 1883, enfin professeur de physiologie à Marbourg en 1887, puis à Heidelberg en 1901. Il dirigeait depuis longtemps la *Zeitschrift für physiologische Chemie*, fondée par Hoppe-Seyler. En 1903, A. Kossel était venu exposer, en une très belle Conférence, les résultats de ses principales recherches devant notre Société. Tout ceux qui l'ont connu garderont de lui le souvenir d'un savant distingué, modeste et d'une grande amabilité. »

La Commission de la Fondation Van't Hoff nous prie de communiquer ce qui suit :

Conformément aux statuts de la « Fondation van't Hoff », créée le 28 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la connaissance du public.

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A. F. Holleman, président; F. M. Jaeger, A. Smits; J. P. Wibaut, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée, seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui de la « Fondation van't Hoff ».

Les sommes disponibles en 1928 seront d'environ douze cents florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen; bes-

tend voor de Commissie van het « VAN'T HOFF-fonds », Trippenhuis, Kleveniersburgwal, Amsterdam; elles devront être reçues avant le 15 novembre 1927. La commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Pour la Commission de la « Fondation VAN'T HOFF »,

A. F. HOLLEMAN, président,
J. P. WIBAUT, secrétaire.

Amsterdam, juillet 1927.

Action des dérivés organomagnésiens sur les nitriles α-trisubstitués.

Mme RAMART-LUCAS et M. F. SALMON-LEGAGNEUR exposent les résultats qu'ils ont obtenus dans l'action des dérivés organomagnésiens sur les acétonitriles trisubstitués des trois types (1) :

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix} \!\!> C{-}CN \quad (I) \qquad \begin{matrix} R \\ R' \\ Ar \end{matrix} \!\!> C{-}CN \quad (II) \qquad \begin{matrix} R \\ Ar \\ Ar' \end{matrix} \!\!> C{-}CN \quad (III)$$

R, R', R'' étant des radicaux alcoylés, Ar, Ar' des radicaux arylés.

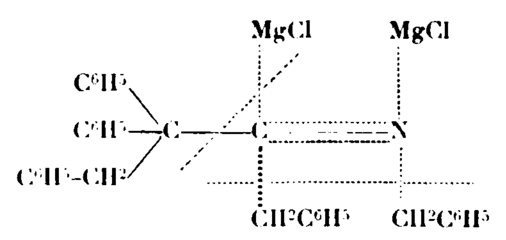
Les acétonitriles des types I et II conduisent facilement avec le bromure de phénylmagnésium aux acétophénones correspondantes avec des rendements variant de 50 à 70 0/0. Dans la plupart des cas le sel de cétimine intermédiaire a pu être isolé, soit suivant la méthode de MM. Moureu et Mignonac, soit en reprenant simplement le complexe magnésien par l'eau et un léger excès d'acide bromhydrique. La triméthylacétophénone, la méthyléthylphénylacétophénone, la diéthylphénylacétophénone et l'éthylbenzylphénylacétophénone ont été ainsi préparées. Les oximes de ces deux dernières, qui ne se forment pas par action directe de l'hydroxylamine sur la cétone ont, par contre, été préparées très facilement en faisant réagir l'hydroxylamine sur les bromhydrates de cétimine correspondants.

Dans le cas des acétonitriles du type III la réaction avec C^6H^5MgBr est plus laborieuse. Le diphénylisopropylacétonitrile donne avec un rendement de 30 0/0 un bromhydrate de cétimine s'hydrolysant difficilement en diphénylisopropylacétophénone. Le diphénylbenzylacétonitrile : $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5{-}CH^2\end{matrix}\!\!>C{-}C{\cdot}N$, traité dans les mêmes conditions, donne une petite quantité d'un produit répondant bien à la formule de la cétone attendue mais qu'il n'a pas été possible d'identifier d'une façon plus précise.

Par action de $C^6H^5CH^2MgCl$ sur le même nitrile on n'obtient pas la benzylcétone correspondante mais du triphényléthane-1.1.2 : $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ C^6H^5CH^2\end{matrix}\!\!>C{-}H$ et un peu de cyanure de benzyle. Cependant la

(1) Aucun essai n'avait encore pas été fait sur les acétonitriles trisubstitués.

quantité formée de ce dernier est loin de correspondre à celle du triphényléthane. Comme, d'autre part, la solution aqueuse ayant servi à la décomposition du magnésien contient du cyanure métallique et qu'on recueille parmi les produits de distillation une fraction très importante de dibenzyle on peut penser que deux molécules de dérivé magnésien se fixent sur le groupe nitrile :



A la décomposition par l'eau il se formerait du triphényléthane, du cyanure MgClCN et du dibenzyle. Les auteurs continuent l'étude de cette dernière réaction. Un mémoire détaillé sera publié au *Bulletin*.

M. Tiffeneau, en son nom et en celui de Mlle Jeanne Lévy, signale, à l'occasion de la communication précédente, qu'il a préparé toute une série de cétones de formule générale $R(C^6H^5)CH$-COR' en vue de réaliser les alcools tertiaires stéréoisomères $R(C^6H^5)CH.C(OH)R'R''$.

Ces cétones ont été obtenues soit par l'action des dérivés organomagnésiens sur les dérivés alcoylés du cyanure de benzyle C^6H^5-$CH(R)$-CN, soit par alcoylation des benzylalcoylcétones C^6H^5-CH^2-COR', soit par oxydation des alcools secondaires correspondants $R(C^6H^5)CH$-$CHOH$-R', soit encore par action sur les acétamides disubstituées. D'une façon générale, il paraît préférable de recourir au premier de ces procédés qui semble le plus rapide et le plus économique. Il a été préparé 6 groupes de cétones de ce type comprenant les cas ci-dessous :

1° $CH^3(C^6H^5)$-CH-CO-R	Pour R = C^2H^5; C^3H^7; C^3H^7 iso; C^4H^9; C^4H^9 iso; C^6H^5-CH^2;
2° $C^2H^5(C^6H^5)CH$-CO-R	Pour R = CH^3; C^3H^7; C^3H^7 iso; C^4H^9; C^6H^5-CH^2;
3° $C^3H^7(C^6H^5)CH$-CO-R	Pour R = CH^3; C^2H^5; C^6H^5-CH^2;
4° $(CH^3)^2CH(C^6H^5)CH$-CO-R'.	Pour R = CH^3;
5° $C^4H^9(C^6H^5)$-CH-CO-R	Pour R = CH^3; C^3H^7;
6° C^6H^5-$CH^2(C^6H^5)CH$-CO-R.	Pour R = CH^3; C^2H^5; C^3H^7; C^3H^7 (iso).

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Anomalies de coloration des sulfocyanates.

M. Ernest Kahane a reconnu que la teinte rose prise par les sulfocyanates sous l'influence des acides, des oxydants et des rayons

ultra-violets est due à la présence dans les produits du commerce de traces de fer.

La forme stable du fer en présence d'un excès de sulfocyanate est la forme ferreuse, et c'est en passant sous l'influence des réactifs énumérés ci-dessus à la forme ferrique qu'il colore la solution.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Mutarotation et réaction du milieu.

M. H. Colin en son nom, et en celui de Mlle A. Chaudun, expose ce qui suit :

Les sucres doués de mutarotation tendent vers leur état stable avec des vitesses très différentes et qui dépendent d'un certain nombre de facteurs, notamment de la réaction du milieu.

L'influence de l'alcalinité est particulièrement remarquable ; les liqueurs normales de soude et d'ammoniaque diluées au cinq-millième favorisent encore nettement la transformation du glucose ; avec le lévulose, la limite de sensibilité est reculée de façon presque invraisemblable.

C'est aux ions OH qu'il faut rapporter l'influence des bases sur la mutarotation ; les différentes bases exercent une action d'autant plus marquée qu'elles sont plus dissociées. On a donc là un moyen très simple et, semble-t-il, rigoureux de déterminer le degré de dilution à partir duquel une base faible est totalement dissociée.

L'action des acides est bien moindre que celle des bases et beaucoup plus complexe ; contrairement à ce qu'ont affirmé certains auteurs, elle ne se traduit pas toujours par un accroissement de la vitesse d'évolution. Tandis que la transformation du glucose est accélérée par la présence d'un acide, fort ou faible, celle du lévulose est affectée de façon différente selon le degré de dissociation de l'acide et sa concentration.

Action des organo-magnésiens sur les acétamides trisubstituées.

Mme Ramart, au nom de Mlle Laclotre, de M. Anagnostopoulos et au sien, expose des résultats obtenus en faisant agir des dérivés organo-magnésiens sur des amides de formules générales :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ R \end{matrix} \Big\rangle C\text{-}CONH^2 \qquad \begin{matrix} C^2H^5 \\ R \\ R' \end{matrix} \Big\rangle C\text{-}CONH^2 \qquad \begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix} \Big\rangle C\text{-}CONH^2$$

(1) (2) (3)

R, R', R'', représentant des radicaux gras.

On sait que les amides primaires, traitées par les complexes magnésiens, ou bien ne réagissent pas, ou bien conduisent à des cétones. Aucun essai n'avait encore été fait sur les acétamides trisubstituées.

Les auteurs ont observé avec les acétamides trisubstituées des types (1) et (2) une réaction tout à fait différente : ces composés soumis à l'action des dérivés organo-magnésiens perdent une molécule d'eau et sont transformés en nitriles correspondants. Avec les

amides de formule (3), il se fait, dans les mêmes conditions, un mélange de cétone (produit normal de la réaction) et de nitrile.

La formation du nitrile ne peut être attribuée à une déshydratation de l'amide sous l'influence de la chaleur, la vérification expérimentale en a été faite.

Si au lieu d'une amide primaire on prend une amide N- substituée, aucune réaction n'a lieu.

Lorsque le magnésien est $C^2H^5.Mg.Br$ et que l'amide est de formule (1) ou (2), il se dégage 2 molécules d'éthane par molécule d'amide.

On peut admettre que tout se passe comme si le groupement $-CONH^2$ réagissait dans les conditions de l'expérience sous sa forme tautomère : $-C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$

La réaction peut alors être représentée par le schéma :

$$\begin{matrix}R\diagdown\\R'-C\\Ar\diagup\end{matrix}-C\begin{matrix}\diagup OH\\ \\ \diagdown NH\end{matrix} + 2R'\text{-}Mg\text{-}X \longrightarrow 2R'\text{-}H + \begin{matrix}R\diagdown\\R'-C\\Ar\diagup\end{matrix}-C\begin{matrix}\diagup OMgX\\ \\ \diagdown NMgX\end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}R\diagdown\\R'-C\\Ar\diagup\end{matrix}-CN + Mg\text{-}O + Mg\text{-}X$$

Du fait que dans une amide l'atome de carbone voisin du groupe fonctionnel ne possède plus d'hydrogène, la réaction normale ne s'effectue pas dans la plupart des cas.

Les amides étudiées ont été les suivantes :

La diphénylbenzylacétamide, la phényldiéthylacétamide, la phénylméthyléthylacétamide, la diméthylcampholamide, la fencholamide, la diméthyléthylacétamide et la triméthylacétamide.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1927.

Présidence de M. A. MOREL, *président.*

Réduction catalytique des chlorures d'acide sous pression réduite.

MM. GRIGNARD et MINGASSON ont réalisé la réduction catalytique, sous pression réduite, des chlorures d'acide, en vue de la préparation des aldéhydes.

Depuis Kolbe, en 1871, jusqu'à Rosenmund en 1921, un grand nombre d'auteurs ont cherché à réaliser la transformation des chlorures d'acides en aldéhydes. L'emploi de réducteurs, ou de moyens détournés ne donne pas de bons résultats. Les méthodes catalytiques, d'autre part, provoquent la dissociation du chlorure

d'acide et de l'aldéhyde formé, en oxyde de carbone et carbure. Il est en outre très difficile d'éviter la réduction de l'aldéhyde en alcool. Rosenmund, qui opère sur le palladium en milieu liquide. a dû, pour cette raison, souiller son catalyseur par de la quinoléine sulfurée, qui agit comme « retardateur ».

Les auteurs ont pu éviter tous ces inconvénients, et préparer plusieurs aldéhydes, en opérant la catalyse en milieu gazeux, et sous pression réduite.

Ils ont montré que le nickel ne pouvait être employé que pour les chlorures et les aldéhydes très stables (benzaldéhyde) car il nécessite l'emploi d'une température élevée (300°) pour provoquer la dissociation et la réduction du chlorure de nickel formé, avec régénération du nickel actif. Cette température, étant indépendante de la pression, ne peut être abaissée par l'emploi du vide.

Par contre, les auteurs ont trouvé dans l'oxyde de platine, un catalyseur de choix pour ce genre d'opération. Il n'est pas touché par l'acide chlorhydrique. et garde une activité excellente. Déjà, à pression ordinaire, il permet d'obtenir des quantités notables d'aldéhyde, accompagné d'alcool et de carbure. Il suffit d'un vide relativement peu poussé (50 à 300 m/m) pour avoir production exclusive d'aldéhyde. La température de réduction est comprise entre 180 et 225°. Le pourcentage de chlorure réduit atteint 50 0/0. Il peut être augmenté par l'emploi d'une colonne de catalyseur plus longue.

Chlorures d'acide hydrogénés par cette méthode : Chlorures de benzoyle, phénylacétyle, phénylpropionyle, isovaléryle. et isocaproyle.

Sur la constitution des organomagnésiens de Grignard.

M. D. Ivanoff expose ce qui suit : Il existe actuellement deux formules des organomagnésiens : la formule de Grignard RMgX qui est une formule assymétrique et la formule de Jolibois $\frac{R}{R}>Mg, MgX^2$ qui est une formule symétrique. Jusqu'à présent on n'a trouvé aucune preuve concluante en faveur de l'une ou l'autre de ces formules. Les principaux travaux sur cette question ont été effectués par MM. Grignard, Biaise, Jolibois, A. Job, Térentieff et Kierzek.

L'auteur a pensé que les carbonates magnésiens étant soumis à une extraction à l'éther, dans le cas d'une formule asymétrique l'halogénure de magnésium ne devait pas quitter le complexe. Au contraire, dans le cas d'une formule symétrique l'halogénure de magnésium devait passer en solution dans l'éther :

$$\text{R-CO-OMgX} = \text{R-CO-O-MgX}$$

$$\begin{matrix}\text{R-CO-O}\\\text{R-CO-O}\end{matrix}\!>\!\text{Mg},\text{MgX}^2 = \begin{matrix}\text{R-CO-O}\\\text{R-CO-O}\end{matrix}\!>\!\text{Mg} + \text{MgX}^2$$

Il a soumis à un épuisement à l'éther, dans un appareil *ad hoc*,

le bromure d'éthyle magnésien carbonaté qui est une poudre cristalline très peu soluble dans l'éther.

A titre d'exemple, il a obtenu les résultats suivants : 1° Durée de l'expérience 65 h., température ordinaire. 2° Durée de l'expérience 106 h., 0°.

	Br extrait	Br non extrait	Mg extrait (calculé sur la moitié)	Ac. propionique extrait	Ac. propionique non extrait
1......	51 0/0	42 0/0	56 0/0	6 0/0	68 0/0
2......	60	31	64	9	69

D'autre part l'alcoolate magnésien du bromure d'éthyle qui a un aspect huileux après plusieurs extractions à l'éther laisse un résidu solide ayant une structure cristalline analogue à celle de l'éthylate de magnésium.

Ces résultats permettent d'arriver à la conclusion suivante : le fait du passage en solution du bromure de magnésium ne peut s'expliquer que par la forme symétrique *dont l'existence se trouve ainsi démontrée*. L'auteur se propose de rechercher si cette forme symétrique ne provient pas d'une transposition de la forme assymétrique.

Un mémoire détaillé sera publié prochainement.

L'auteur avait déjà conseillé à deux reprises, la même idée à M. Kierzek, avant sa communication et lors de sa communication. M. Kierzek avait déclaré à M. Ivanoff qu'il ne chercherait pas à vérifier son hypothèse, or dans le procès-verbal de la Société chimique il a fait mentionner qu'il s'est occupé des carbonates magnésiens sans rien préciser.

Dosage du formol.

J. Dœuvre a utilisé l'iodomercurate de potasse en milieu alcalin pour le dosage du formol.

En présence de NaOH, par exemple, il se produit une réaction qui est représentée par l'équation :

$$HCHO + HgI^2,2KI + 3NaOH = HCOONa + Hg + 2KI + 2NaI + 2H^2O$$

Au lieu de déterminer par l'iode la quantité de mercure ayant pris naissance (Romeyer, Stüwe, Bougault et Gros), l'auteur a mesuré volumétriquement par un acide titré la quantité d'alcali consommé.

Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire d'utiliser un excès d'alcali, d'iodomercurate et de laisser en contact pendant un temps suffisant. La solution d'iodomercurate employée est la suivante : HgI^2 25 gr., KI 30 gr., eau 100 gr. Les résultats sont approchés à 0,5 0/0 près, avec le mode opératoire ci-après : 5 cc. d'une solution de formol à 4 0/0 environ, 5 cc. d'iodomercurate, 25 cc de baryte titrée *n*/5, mis en contact pendant 2 à 3 heures ; puis l'excès de baryte est titré par HCl *n*/10 (phénolphtaléine).

La présence de CH^3OH, C^2H^5OH ou $CH^3.CO.CH^3$ en quantité équimoléculaire à celle du formol ne modifie pas les résultats ; par

contre, si la solution de formol contient de l'acide lévulique il est obtenu des chiffres déficitaires de 5 0/0 environ.

En remplaçant la baryte titrée par NaOH $n/1$, la réaction est complète au bout d'une heure, 5 cc. de NaOH $n/1$ pour le cas indiqué ci-dessus

Cette méthode de dosage du formol a été appliquée à l'aldéhyde lévulique, mais les résultats ne sont pas très satisfaisants, les meilleurs sont approchés à 5 0/0 près par défaut.

L'aldéhyde lévulique a été obtenu par action de O^3 sur de la méthylhepténone obligeamment offerte par les établissements A. Chiris de Grasse. Cette cétone est dissoute dans CH^3COOH cristallisable, puis saturée par O^3. L'ozonide préparé est additionné d'une petite quantité d'eau glacée et de zinc finement granulé, puis amené progressivement vers 50° et maintenu à cette température pendant 3 heures. Par distillation sous pression réduite, après séparation du zinc en excès et de l'acétate de zinc formé, l'aldehyde lévulique passe vers 78-79° sous 20 m/m. Il est prudent, pour éviter une explosion, de parfaire la réduction de l'ozonide et du peroxyde d'aldéhyde formé au cours de la décomposition.

Le dosage de l'aldéhyde lévulique est effectué comme dans le cas du formol. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mode opératoire ci-après : 2 cc. d'une solution aqueuse d'aldéhyde lévulique à 1,5 0/0, 3 cc. d'iodomercurate, 5 cc. NaOH $n/1$, temps de contact 15 heures.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 7 JUILLET 1927.

Sous la présidence de Mlle CAUQUIL, *présidente.*

Présentation de membres nouveaux :

M. Pierre KARAYANNIS, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, boulevard de Ramleh, 18, Alexandrie, Égypte, présenté par MM. GODCHOT et RAYNAUD.

M. BRUN fait part de ses recherches sur les huiles de fusel, et des procédés de deshydratation rapide de ces liquides à l'aide de solutions salines saturées. Il communique les chiffres et les courbes de déshydratation qu'il a obtenues avec le carbonate de potasse, en particulier.

Microdosage des sulfures par tungstomanganimétrie.

MM. P. CRISTOL et Ch. BENOIT exposent le *principe de la méthode.* Si à une solution de sulfure alcalin on ajoute du cyanure de sodium et du réactif phospho-tungstique de Folin et Trimble, il se déve-

loppe une coloration bleue proportionnelle, dans certaines conditions, à la quantité de sulfure en réaction. Cette coloration est ensuite détruite par une solution titrée et diluée de permanganate de potassium.

Etude de la réaction. — 1° *Influence de l'acidité et de l'alcalinité de la solution de sulfure.* Pour que la réaction soit proportionnelle et régulière il faut ajuster la solution de sulfure à une alcalinité de soude à 0,1 *n*.

2° *Influence du cyanure.* L'optimum est atteint avec 5 cc. de solution *fraîche* de cyanure de sodium *récent* à 7gr,50 0/0.

3° *L'intensité de la coloration* augmente pendant 15 minutes après quoi elle se stabilise pendant 15 minutes environ puis décroît lentement.

4° *La quantité* nécessaire et suffisante de réactif phosphotungstique est de 0cc,5 au-dessus de laquelle il se produit un précipité blanc cristallin.

5° *Etalonnage du permanganate.* On emploie une solution de permanganate de potassium *n*/400 étalonnée au moyen d'une solution *n*/200 de sel de Mohr. 1 cc. de permanganate *n*/400 correspond dans les conditions ci-dessus à 0mgr,01 de soufre.

6° *Limites de la méthode.* Ce dosage donne à 2 0/0 près la teneur en soufre des sulfures d'une prise d'essai contenant de 0mgr,015 à 0mgr,15 de soufre. Il a, sur la méthode à l'iode, l'avantage d'être spécifique du soufre des sulfures et de n'être pas influencé par le soufre des sulfites et des hyposulfites.

Sur la viscosité et la stéréoisomérie géométrique.

Mlle Germaine Cauquil expose le résultat de ses observations sur la différence des viscosités des isomères *cis* et *trans*.

A) La viscosité prise à 25° de quelques isomères *cis* et *trans* a donné dans la série hydrocyclique les résultats suivants :

	η 25° isomère *cis*	η 25° isomère *trans*
Orthométhylcyclopentanol	0,08259	0,09397
Orthométhylcyclohexanol	0,10060	0,27790
Cyclohexyl-2-cyclohexanol-1	0,28507	0,34725
Diméthyl-2.5-cyclohexanol-1	0,04284	0,09673
Diméthyl-2.4-cyclohexanone-1	0,01534	0,02568

Comme on le voit dans cette série les prévisions de l'auteur se trouvent confirmées (1), surtout pour les dérivés orthométhylés, puisque les viscosités varient sensiblement du simple au double. Pour le cyclohexyl-cyclohexanol où le radical substituant est aussi important que le radical substitué, la différence est moins grande mais néanmoins suffisamment sensible, la viscosité de l'isomère *cis* se trouvant être les 5/6 de celle de l'isomère *trans*.

Ces résultats permettent de conclure que dans la série hydrocyclique la viscosité semble être une propriété physique géométrique-

(1) *Thèse de Doctorat Faculté des Sciences*, Montpellier, 1925.

ment dirigée puisque les stéréoisomères se distinguent par leurs viscosités différentes. Les frottements intérieurs des isomères *cis* où tous les radicaux sont situés d'un même côté du plan doivent être moins intenses que ceux des isomères *trans* où les radicaux sont situés de part et d'autre.

B) Un essai d'extension de cette remarque aux isomères éthyléniques *(cis* et *trans)* nous montre que les différences de viscosité se produisent là aussi dans le même sens avec cependant des différences moins grandes (1).

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU SAMEDI 28 MAI 1927.

Présidence de M. VOLMAR, *président.*

Sur les complexes mercuriques des oléfines. II.

Les recherches de MM. HUGEL et HIBOU ont particulièrement porté sur les deux complexes d'addition que donnent d'une part l'acétate de mercure (I), d'autre part le chloracétate de mercure (II) avec l'hexadécène.

$$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix} \quad \text{(I)} \qquad\qquad C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ C^2H^2ClO^2 \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

On titre dans le cas du complexe I en milieu de chloroforme (NaOH $n/10$ aqueuse, phénolphtaléine) exactement une molécule d'acide acétique; dans le cas du complexe II par contre les deux molécules d'acide chloracétique.

Il est vrai que le complexe I permet de doser également la deuxième molécule d'acide acétique en milieu d'éther mais très lentement (au bout de plusieurs jours). Il apparaît néanmoins nettement que la deuxième molécule d'acide acétique est plus solidement liée que la première.

Nous avons pu déceler le mécanisme de la réaction de la soude sur les deux complexes. Ils donnent avec une molécule de soude une substance III resp. IV qui est une base forte.

$$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ OH \end{matrix} \quad \text{(III)} \qquad\qquad C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ OH \end{matrix} \quad \text{(IV)}$$

Elle met en effet de la soude en liberté avec des sels comme NaCl, NaI, $NaNO^2$, $NaNO^3$, etc. Nous n'avons pas pu isoler ces

(1) *C. R.*, 1927, p. 1248.

deux bases. La base III subit une différenciation d'après le schéma :

$$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ OH \end{matrix} \longrightarrow C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$$

Cette réaction est lente. Ainsi s'explique le fait qu'en milieu d'éther on arrive finalement à doser les 2 restes acides, la base $C^{16}H^{32}Hg(OH)^2$ étant tout à fait insoluble dans l'éther ; elle précipite.

La base IV subit par contre une transposition intermoléculaire en une substance de même composition, mais n'ayant plus de caractère basique :

$$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ OH \end{matrix} \longrightarrow C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} OH \\ C^2H^2ClO^2 \end{matrix}$$

La base $C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ OH \end{matrix}$ met avec NaCl une molécule de soude en liberté : La pseudobase $C^{16}H^{32}Hg\begin{matrix} OH \\ C^2H^2ClO^2 \end{matrix}$ donne par contre une élimination des éléments de chloracétate de sodium avec formation de :

$$C^{10}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$$

Cette réaction permet ainsi de suivre la transposition de la base en pseudobase. Elle est rapide. On comprend maintenant pourquoi dans le complexe du chloracétate de Hg on peut doser les deux restes acides simultanément. Il faut en conclure que les deux restes acides sont, d'une manière générale, différemment reliés dans les complexes d'addition des sels mercuriques dans le genre I et II, et il faut conséquemment s'attendre à des cas d'isomérie. Les deux tableaux suivants en donnent un exemple :

$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$	$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ C^2H^2ClO^2 \end{matrix}$
+	+
NaCl	NaCl
↓	↓
$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}$	$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ Cl \end{matrix}$
+	+
$AgC^2H^2ClO^2$	$AgC^2H^3O^2$
↓	↓
$C^{26}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^2ClO^2 \end{matrix}$	$C^{16}H^{32}\ldots Hg\begin{matrix} C^2H^2ClO^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}$
P. F. 53-54°	P. F. 72°
un seul reste acide titrable	les deux acides sont titrables

Sur la décomposition pyrogénée de la tétra et la décahydrophtaline.

MM. Hügel et Sundgren exposent ce qui suit :

Le naphtalène est un hydrocarbure qui est thermiquement extraordinairement stable. Ses dérivés hydrogénés le sont beaucoup moins. Nous avons constaté qu'ils subissent à température élevée deux réactions nettement différentes :

1° Une réaction de craquage qui provoque la rupture du cycle hydrogéné ;

2° Une déshydrogénation qui amène la formation de naphtalène avec dégagement d'hydrogène.

L'ouverture du cycle hydrogéné, contrairement à ce qu'on supposerait, se fait déjà à des températures inférieures à celles que demandent la déshydrogénation.

La décomposition de la tétraline commence ainsi à 580° à peu près (tube de fer émaillé intérieurement, longueur 1 m., diamètre 30 mm., débit 1 cc. en deux minutes) ; alors que nous constatons l'apparition de naphtalène seulement à des températures légèrement inférieures à 600°. L'intervalle entre ces deux températures est donc faible, de 15° environ. (Pour écarter toute cause de perturbation il faut éviter l'emploi de tétraline qui a servi une fois déjà au craquage ; elle contient, même soigneusement rectifiée, des produits qui favorisent singulièrement la réaction de déshydrogénation).

L'intervalle entre les deux températures correspondantes est beaucoup plus grand pour la décaline. La décaline se craque à 580°, d'abord beaucoup plus que la tétraline et l'on ne constate l'apparition de naphtaline qu'au-dessus de 600°, entre 600 et 625°.

Les deux réactions, de craquage et de déshydrogénation, sont favorisées par l'élévation de température (voir tableau ci-dessous).

Tableau de craquage (à pression ordinaire).

	Tétraline		Décaline	
	Produits craqués liquides	Naphtaline	Produits craqués	Naphtaline
580°	1 0/0	»	5.3 0/0	»
600	3.4	4 0/0	15.4	»
625	7.5	51	20.5	1 0 0
650	8.5	66.9	14.3	9
Sous pression d'hydrogène de 28 kg.				
580°	10.7 0/0	traces	13.5 0/0	»
600	15.5	12 0/0	15.5	»
625	22.5	48	20.0	27 0/0
650	19.5	54	24.0	30

On favorise également les deux réactions signalées en travaillant sous pression d'hydrogène.

On obtient par craquage de la tétraline toute la gamme du benzène et de ses homologues ; toluène, éthylbenzène, orthoxylène et vraisemblablement aussi du propyl- et du diéthylbenzène.

Ce n'est donc rigoureusement que le noyau hydrogéné de la tétraline qui puisse s'ouvrir.

La décaline peut conséquemment se craquer dans les deux noyaux.

On obtient en effet à côté des aromatiques homologues du benzène et des hydroaromatiques correspondants, des produits acycliques saturés et non saturés.

M. P. Th. Muller rappelle que, dans une réaction équilibrée où figurent des gaz, le rendement optimum, pour un volume déterminé, à température et à pression constantes, est obtenu lorsque, dès le début, les gaz existent dans la proportion indiquée par l'équation de la réaction chimique.

L'auteur donne une démonstration simple de la proposition dans le cas que l'on rencontre le plus souvent en pratique, où l'un des membres de l'équation chimique renferme deux gaz M_1, M_2 et l'autre membre un seul gaz M_3 (par exemple NH^3, SO^3, NO, H^2O).

On a $pM_1 + qM_2 \rightleftarrows rM_3$; λ étant le rapport des volumes des constituants M_1 et M_2, on trouve aisément, par application de la loi d'action de masse et en remarquant que le nombre total des molécules de gaz reste constant dans le volume donné, que le rendement optimum est corrélatif du maximum de la fonction :

$$\frac{\lambda^p}{(1+\lambda)^{p+q}}$$

Ce qui exige que λ soit égal à $\frac{p}{q}$.

Action du fer sur les borates, phosphates, arséniates et aluminates alcalins.

L. Hackspill et H. Pinck exposent ce qui suit :

Le fer réagit dans le vide sur la plupart des sels alcalins vers leur point de fusion (*Ann. de Chim.*, 1926, t. **5**, p. 218 ; *C. R.*, t. **182**, 1926 ; p. 388). Quoique les réactions paraissent souvent complexes, elles se ramènent à un déplacement lent du métal alcalin, vers la température où sa tension atteint quelques mm. de mercure, par le métal moins volatil.

Avec les borates et les phosphates on constate que la réaction du fer est différente, en ce sens qu'au point de fusion du sel, et même bien au-dessus, aucune trace du métal alcalin ne se dégage.

Vers 1350° seulement le *borax* donne du métal alcalin, en même temps que du métaborate de soude cristallisé se sublime.

Avec les *phosphates* la réduction par le fer ne commence qu'à 1400°. Elle s'exerce à la fois sur P^2O^5 et K^2O. On obtient un déga-

gement de phosphure alcalin jaune, donnant des phosphures d'hydrogène par action de l'eau et dont la formule reste à déterminer.

Les *arséniates* sont réduits vers leur point de fusion (800-900°) en donnant du métal alcalin, sans trace d'arsenic, et en laissant un résidu complexe, constitué surtout par de l'arséniure de fer.

Avec l'*aluminate* de potassium (P. F. > 1600°) la réduction ne commence qu'au P. F. du fer (1500° env.) d'après l'équation :

$$2AlO^2K + Fe \rightarrow Al^2O^3 + FeO + 2K$$

Action du carbonate d'ammonium en solution sur les phosphates de calcium.

MM. L. Hackspill et D. Claude exposent ce qui suit :

Cette étude a été entreprise en vue de la fabrication du phosphate d'ammonium par double décomposition entre le carbonate d'ammonium et les phosphates de calcium avec précipitation de carbonate de calcium plus insoluble que les autres sels en présence.

En traitant du phosphate tricalcique pur, le rendement en P^2O^5 solubilisé est de 5 0/0. Pour les phosphates naturels le rendement est pratiquement nul.

Avec les scories de déphosphoration le rendement est encore très faible (6 0/0 de P^2O^5 combiné à l'ammoniaque).

Le phosphate dicalcique donne une réaction compliquée. Les courbes obtenues, en portant les 0/0 P^2O^5 solubilisé en ordonnées et les durées de réaction en abscisses, se composent, jusqu'à 40°, de deux parties présentant chacune un maximum et un minimum. Cette allure inattendue de la courbe est due probablement à la réversibilité de la réaction.

A partir de 40° le rendement augmente de 33 à 37 0/0. La vitesse de la réaction augmente considérablement avec l'élévation de température.

L'analyse du résidu correspondant au maximum de la courbe nous donne le rapport $CaO/P^2O^5 = 2,8$. Il y a formation de phosphate tricalcique qui se combine à une partie non transformée du phosphate dicalcique pour donner un phosphate double :

$$2[(PO^4)^2Ca^3].PO^4CaH$$

Ce phosphate double, que nous trouvons à côté d'une faible quantité de carbonate de calcium, ne réagit plus. A 60°, température que nous n'avons pas dépassée, il reste sans action sur le carbonate d'ammonium.

Le système quaternaire : H^2O-NO^3Na-$ClNa$-SO^4Na^2 (II).

M. A. Chrétien a complété l'étude de ce système en poursuivant ses expériences au-dessous de 0° jusqu'aux températures eutectiques et au-dessus de 100°, jusqu'à l'ébullition des solutions constantes, c'est-à-dire jusqu'à la limite accessible sous la pression atmosphérique.

Le point de transition du chlorure de sodium passe de + 0°,2 à — 5°,95 en présence de sulfate et de nitrate de sodium. A cette température, le système en équilibre comporte 5 phases : la solution (composition en 0/0 gr. d'eau : NO^3Na, 34,6 ; ClNa, 28,8 ; SO^4Na^2, 1,50) et quatre phases solides : ClNa-ClNa,$2H^2O$-NO^3Na-SO^4Na^2, 10,H^2O.

En présence de sulfate seul, le point de transition du chlorure de sodium est + 0°,1.

En présence de nitrate seul il est de — 5°,85 (solution : NO^3Na, 34,8 ; ClNa, 29,0).

La température d'eutexic quaternaire est — 24°,85, correspondant à une solution de composition : NO^3Na, 30,8 ; ClNa, 27,0 ; SO^4Na^2, 0,12.

Les trois températures d'eutexic ternaire sont :

— 18°20	pour le système	H^2O, NO^3Na, SO^4Na^2
— 21,90	—	H^2O, ClNa, SO^4Na^2
— 24,78	—	H^2O, NO^3Na, ClNa

Les solutions correspondantes ont respectivement pour composition :

NO^3Na, 60,5;	SO^4Na^2, 0,18;	ClNa, 29,6
SO^4Na^2, 0,16;	NO^3Na, 32,0;	ClNa, 26,40

Enfin la solution constante des trois sels (phases solides : NO^3Na, ClNa, SO^4Na^2) bout sous la pression atmosphérique normale à 121°,7; elle a pour composition : NO^3Na, 200,4 ; ClNa, 14,3 ; SO^4Na^2, 5,3.

Sous cette même pression les solutions constantes de deux sels :

NO^3Na-SO^4Na^2 ; ClNa-SO^4Na^2 ; NO^3Na-ClNa

ont respectivement pour point d'ébullition :

119°,7 ; 108°,6 ; 121°,4

et pour composition :

NO^3Na, 208,5-SO^4Na^2, 4,6 ; ClNa, 38,4-SO^4Na^2, 7,3 ;
NO^3Na, 188-ClNa, 11,0

Limites d'inflammabilité du système méthanol-éthanol et du système-méthanol-éthanol-eau.

M. Louis a commencé au laboratoire de chimie-physique de l'Ecole du Pétrole sous la direction de M. Weiss, des déterminations sur les limites d'inflammabilité des carburants à base d'alcool.

I. — *Mélange binaire méthanol-éthanol.*

Mode opératoire. — Le même que celui employé par M. Le Chatelier, Boudouard et Boussu (1).

L'inflammation a eu lieu à une température de 75°.

(1) Boudouard et Boussu, *Bull. Soc. chim.*, 1898, t. **19**, p. 483 ; Boussu *C. R.*, t. **175**, p. 30.

Résultats. — a) *Limite inférieure.*

Les résultats vérifient la loi de Le Chatelier $\frac{n'}{N} + \frac{n'}{N} = \frac{1}{\mathfrak{N}}$.

Éthanol	Méthanol	$\mathfrak{N}$	$\frac{n\mathfrak{N}}{N} + \frac{n'\mathfrak{N}}{N'}$
100	0	0,090	1,90
80	20	0,093	0,98
60	40	0,101	1,01
40	60	0,105	1,00
20	80	0,110	0,97
0	100	0,120	1,00

b) *Limite supérieure.*

Nous avons trouvé que la loi des mélanges s'appliquait aussi à la limite supérieure.

Éthanol	Méthanol	$\mathfrak{N}$	$\frac{n\mathfrak{N}}{N} + \frac{n'\mathfrak{N}}{N'}$
100	0	0,320	1,00
80	20	0,332	0,99
60	40	0,348	0,99
40	60	0,371	1,00
20	80	0,382	0,98
0	100	0,410	1,00

II. *Mélange méthanol-éthanol-eau.*

L'appareillage diffère légèrement : nous avons opéré dans un vase en verre de 2 l. placé à l'intérieur d'une étuve électrique, de façon que le couvercle soit chauffé autant que les parois et qu'il ne s'y fasse pas de condensation d'eau.

Température d'inflammation 105°.

a) *Limite inférieure.*

Eau 0/0	Ethanol	Ethanol 50 0/0 } Méthanol 50 0/0 }	Méthanol
0	0,07	0,098	0,12
20	0,08	0,102	0,135
40	0,115	0,155	0,205
60	0,208	0,265	0,415
80	0,575	0,765	0,955
90	pas d'inflammation		

L'action de l'eau assez peu sensible jusqu'à 20 0/0 croit rapidement pour devenir considérable vers 85-90°.

b) *Limite supérieure.*

Elle est difficile à déterminer en raison du peu de précision et du manque de vigueur de l'inflammation.

Action de l'anhydride carbonique.

Même appareil.
Température d'inflammation 75°.

	Éthanol	
CO^2 en 0/0 dans l'air	Limite inf.	Limite sup.
0	0,09	0,32
10	0,24	0,48
20	0,27	0,38
25	0,28	0,28
30	pas d'inflammation	

Avec d'autres mélanges l'inflammation n'a pas lieu avec 30 0/0 de CO^2. Les deux limites commencent par croître jusqu'à 15 0/0 environ de CO^2, puis tandis que la limite inférieure croît lentement, la limite supérieure décroît. Ces deux limites finissent par se rencontrer et l'aire comprise entre elles détermine la zone d'inflammation.

Les sels d'uranyle comme indicateurs fluorescents : leur emploi en analyse chimique.

M. J. Volmar continuant ses recherches sur l'application des phénomènes de fluorescence à l'analyse chimique, a constaté que la fluorescence du sulfate, du nitrate ou de l'acétate d'uranyle présente, pour un P_H voisin de la neutralité, un virage net caractérisé par le passage d'une luminescence verte à l'extinction ; mais, ainsi que l'ont déjà signalé divers auteurs, notamment Fr. Perrin (*C. R.*, t. **182**, p. 929), la présence de certains ions étrangers, en particulier d'halogènes, étant susceptible d'affaiblir et même de supprimer la luminescence de l'ion NO^2, les sels d'uranyle ne sont pas utilisables directement en analyse chimique comme indicateurs fluorescents, comme l'ombelliférone ou la quinine.

En vue d'étudier cette action des ions étrangers sur la fluorescence du sulfate d'uranyle, l'auteur a utilisé la solution suivante qui a présenté, sur la lumière de Wood, la luminescence la plus intense :

Solution de nitrate d'uranyle à 10 gr. par litre.....	150 cc.
Acide sulfurique 1/10 (P_H minimum)..............	50

En ajoutant à 10 cc. de ce mélange des quantités croissantes de divers ions, il a recherché la quantité minima nécessaire dans chaque cas pour supprimer complètement la fluorescence. Le virage, du lumineux à l'extinction, est net et facile à saisir, à condition d'employer des solutions salines suffisamment diluées : 1 p. 1000 ou 1 p. 10000.

L'auteur est ainsi arrivé aux résultats suivants :

Solution employée	Ion actif	Nombre de gouttes nécessaires pour l'extinction		Solution employée	Ion actif	Nombre de gouttes nécessaires pour l'extinction Sol. 1/3000
		Sol. 1/3000	Sol. 1/30000			
KCl	Cl^-	8	75	$Fe(CN)^6K^4$	$Fe(CN)^{6----}$	6
KBr	Br^-	3	33	$Fe(CN)^6K^3$	$Fe(CN)^{6---}$	8
KI	I^-	2	22	ClO^3K	ClO^{3-}	inactif
KCN	CN^-	10	97	BrO^3K	BrO^{3-}	—
K^2S	S^{--}	15	»	SO^4K^2	SO^{4--}	—
KSCN	SCN^-	5	»	PO^4K^2H	PO^{4---}	—
				NO^3K	NO^{3-}	—

1° Les ions Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, S^{--}, SCN^-, $Fe(CN)^{6----}$, $Fe(CN)^{6---}$ se sont montrés actifs ; au contraire les ions complexes ClO^{3-}, BrO^{3-}, IO^{3-}, NO^{3-}, SO^{4--}, PO^{4---} ne gênent nullement la fluorescence des sels d'uranyle ;

2° *Les quantités d'ions actifs nécessaires pour supprimer la fluorescence d'une même quantité de sulfate d'uranyle sont inversement proportionnelles aux poids atomiques de ces ions, divisé par leur valence ;*

3° Les composés organiques halogénés, chloroforme, bromoforme, tétrachlorure de carbone, chloral, sont sans action.

Ces observations sont susceptibles de nombreuses applications en chimie analytique, sur lesquels l'auteur se propose de revenir, on peut ainsi, aisément :

1° Retrouver et caractériser en présence d'ions NO^{3-}, ClO^{3-}, etc. inactifs, de très petites quantités d'halogènes ou de sulfures ;

2° Déceler la présence de traces de dérivés halogénés minéraux, à côté de composés organiques halogénés ;

3° Une détermination quantitative de petites quantités d'ions actifs est également possible, et l'auteur est en train de mettre au point une technique précise qui fera l'objet d'une prochaine communication.

Sur les aldimines.

MM. G. Mignonac et R. Truffault montrent que les aldimines telles que la benzaldimine ($C^6H^5CH{=}NH$) et la phényléthanaldimine ($C^6H^5CH^2CH{=}NH$) sont des corps peu stables se condensant facilement avec dégagement de gaz ammoniac et formation de produits complexes. Ces auteurs ont tenté la préparation de ces aldimines par différentes méthodes ; en aucun cas les bases n'ont pu être isolées à l'état libre, et les résultats obtenus confirment ce qui a été déjà observé par l'un des auteurs au cours de l'hydrogénation catalytique des nitriles.

SÉANCES DES 25 ET 30 MAI ET DU 9 JUIN 1927

en l'honneur du centenaire de Marcelin BERTHELOT.

1° M. MATIGNON, professeur au Collège de France, membre de l'Institut, a fait le 25 mai, une conférence sur :

L'œuvre de Berthelot :

La Maison de la Chimie.

2° M. J. VOLMAR, professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, a fait le 30 mai une conférence sur :

Berthelot et les synthèses de la vie des plantes.

3° M. G. MIGNONAC, professeur à l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences, a fait, le 9 juin, une conférence sur :

L'acétylène et les synthèses fondamentales de la Chimie Organique.

SÉANCE DU SAMEDI 11 JUIN 1927.

Présidence de M. VOLMAR, *président.*

Micro-méthode de dosage de carbone.

M. NICLOUX fait l'exposé d'une *micro-méthode du dosage du carbone*, basée sur l'oxydation argento-sulfochromique, et présente l'appareil très simple qu'il emploie à cet effet. La quantité de carbone mise en œuvre ne doit pas dépasser 3 mgr. La détermination peut tout aussi bien se faire sur une dissolution aqueuse de la substance organique à analyser. L'opération peut être faite en 30 à 40 minutes. La précision est de l'ordre de 1 à 1.5 0/0.

L'oxydation anodique du bisulfate de nitrosyle.

M BUSER expose aux noms de MM. BATTEGAY, A. RASOUMEEFF et au sien les principes et les résultats de l'oxydation presque quantitative, tant en courant qu'en matière, du bisulfate de nitrosyle en liqueur sulfurique, par le courant électrique.

La note de ce travail paraîtra incessamment au *Bulletin.*

Constitution de l'hypoazotide.

M. BATTEGAY résume les résultats d'une étude faite avec M. W. KERN sur l'action de l'hypoazotide sur une toluènesulfonylanilide où les positions ortho et para, à l'égard du radical amine, sont occupées. Cette anilide permet d'obtenir, en milieu CCl^4 anhydre,

la nitrosamine correspondante, avec un rendement aux environs de 90 0/0 de la théorie.

Les auteurs en concluent, pour la molécule de l'hypoazotide l'existence de la modification d'un nitrate de nitrosyle.

Sulfonation en milieu basique.

Les acides arylsulfonylanilidosulfoniques.

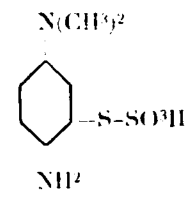
MM. BATTEGAY et A. SCHNEIDER poursuivent l'étude de la sulfonation à l'aide de l'anhydro-sulfate de pyridinium que l'un d'eux avait déjà appliqué avec P. Brandt (1), dans le cas de l'anthracène. Leur publication, qui date de 1921-22, a apparemment échappé à M. P. Baumgarten qui, en 1926, effectue, sans s'y rapporter, une sulfouation similaire sur différentes substances normalement sulfonables.

La nouvelle communication traite de l'application du même principe de sulfonation, aux arylsulfonylanilides ($Ar.SO^2NH.C^6H^5$). Ces dernières subissent, par l'action de l'acide sulfurique, même déjà à la température de la chambre, des scissions ou des transformations intermoléculaires qui précèdent les phénomènes de sulfonation (2).

La sulfonation des arylsulfonylanilides est, par contre, nette, en opérant d'après les indications de Battegay et Brandt avec le mélange d'anhydro-sulfate de pyridinium et de chlorure de pyridinium qui résulte de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur la pyridine, ou, d'après P. Baumgarten, avec l'anhydro-sulfate de pyridinium pur.

Contribution à l'étude des aminobenzothiodiazols.

M. P. ROESLER rend compte des expériences faites avec M. BATTEGAY, qui ont porté sur le thiodiazol obtenu par diazotation de l'acide thiosulfonique de la diméthyl-*p*-phénylènediamine.



En collaboration avec M. KERN, ils ont précisé la nature du sous-produit qui s'y forme et qui avait déjà été observé par Bernthsen.

Ils ont, notamment, démontré que ce sons-produit ne prend naissance qu'avec un excès d'acide nitreux et qu'il s'agit vraisemblablement d'un mélange constitué de deux termes nitrosés. Ces

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 33, p. 1667; *Centralbl.* (1) 1924, t. **95**, p. 12
(2) *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 2370; 1913, t. **46**, p. 296; 1914, t. **47**, p. 278.

derniers répondent aux dérivés mono- et diméthylés du thiodiazol précipité. Leur réduction conduit à des amines diazotables. L'amine du dérivé diméthylé a été préparée par ailleurs, en réduisant le thiodiazol correspondant normalement nitré.

Les auteurs ont préparé les colorants azoïques qui dérivent de cette amine et constaté leur propriété de teindre directement le coton.

Recherches réfractométriques sur la nature du soufre en solution.

M. Ed. Banderet a mesuré les indices de réfraction de solutions de soufre dans le sulfure de carbone à différentes concentrations et températures pour les raies C, D et F. Les réfractions spécifiques ont été calculées au moyen de la fonction Gladstone-Dale. Ne trouvant aucune contraction par suite de la dissolution, l'auteur a appliqué la formule de Biot-Arago à la solution et calculé les réfractions spécifiques du soufre en solution. Pour de faibles concentrations, et la raie D, celle-ci est petite et diminue encore pour des températures plus élevées. Pour des concentrations plus fortes, la réfraction spécifique devient à peu près constante = 0,495, valeur correspondant au soufre liquide. La dispersion du soufre solide, calculée d'après la formule de Ketteler-Helmholtz, ne correspond pas à la dispersion trouvée. On peut expliquer ces variations de la réfraction spécifique en admettant deux modifications du soufre (V. Aten, *Zschr. f. phys. Ch.*, t. **86**, p. 1) dont l'une, à faible réfraction, prédomine à de faibles concentrations et augmente encore lorsque la température s'élève.

Dosage potentiométrique du bromure à côté du chlorure.

MM. R. Flatt et A. Boname ont étudié l'équilibre :

$$2Br' + Cl^2 \rightleftarrows 2Cl' + Br^2$$

dans le but de trouver une méthode potentiométrique pour doser le bromure à côté du chlorure.

La constante d'équilibre de la réaction ci-dessus a été calculée à partir des potentiels normaux des deux halogènes :

$$\frac{(Cl')^2(Br^2)}{(Br')^2(Cl^2)} = K = 10^{-11}$$

Ils ont calculé ensuite le potentiel d'une électrode de platine qui plonge dans une solution contenant a équivalent-grammes de Cl' et b équivalent-grammes de Br' et à laquelle on a ajouté des quantités variables d'eau de chlore (u mol.-gr. de Cl^2). La courbe qui donne le potentiel de l'électrode en fonction de la quantité de Cl^2 additionné montre un saut brusque pour $u = 1/2\ b$, ce qui correspond à la quantité théorique de Cl^2 pour l'oxydation du Br' en Br^2.

Les essais de titrage potentiométrique du Br' avec l'eau de chlore ont donné des courbes de potentiel dont la croissance est beaucoup

moins rapide que celle de la courbe théorique. Cet applatissement est expliqué par des réactions secondaires entre les halogènes libres et les ions, p. ex.:

$$Br' + Br^2 \rightleftarrows Br^3$$

Pour éviter l'influence gênante de ces réactions, on a titré en présence de CCl^4 qui déplace l'équilibre ci-dessus de droite à gauche par dissolution du Br^2. Les courbes ainsi obtenues s'approchent assez bien de la courbe calculée, mais le point d'inflexion qui indique la fin du titrage n'est pas très caractéristique.

Les auteurs ont montré qu'on obtient une courbe de potentiel presque identique à celle de la théorie quand on titre le Br' avec l'eau de chlore, en faisant, en même temps, *une extraction continue* du Br^2 au moyen de CCl^4.

La construction d'un appareil approprié à ce dosage et son fonctionnement ont été décrits.

La méthode permet de déterminer le bromure avec une haute précision, même en présence d'une grande quantité de chlorure.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 108. — Méthode de synthèse des carbures alléniques; par M. Marcel BOUIS.

(10.6.1927.)

Les carbures alléniques n'ont été jusqu'à présent préparés par aucun procédé général, permettant d'obtenir systématiquement un composé de structure bien définie. Aussi très peu d'entre eux sont-ils connus. Les seuls homologues de l'allène à chaîne linéaire ayant été décrits sont le méthylallène et le diméthylallène symétrique. Les quelques termes plus élevés ayant été préparés sont tous à chaîne ramifiée. Comme ils ont presque toujours été obtenus par l'action de la potasse alcoolique sur des bromures, on s'explique qu'il ait été nécessaire de se limiter aux cas où des chaînes latérales empêchent toute isomérisation fâcheuse sous l'influence des réactifs employés. Ces carbures étaient donc très peu accessibles, surtout ceux à chaîne linéaire, et il était intéressant de mettre au point une méthode de préparation vraiment pratique et générale. Ayant atteint ce but dans le cas des carbures alléniques de la série grasse de formule R-CH C CH^2, je me propose d'exposer ci-dessous avec quelques détails la réalisation de cette synthèse, qui m'a conduit en outre à des intermédiaires intéressants.

Les composés servant de point de départ sont les vinylalcoylcarbinols R-CHOH-CH CH^2. On les obtient, comme on le sait, en

condensant l'acroléine avec les magnésiens des bromures d'alcoyle, et en décomposant ensuite par l'eau les complexes obtenus.

Le vinyléthylcarbinol C^2H^5-CHOH-CH=CH^2, le vinylpropylcarbinol C^3H^7-CHOH-CH=CH^2, et le vinylbutylcarbinol C^4H^9-CHOH-CH=CH^2 ainsi préparés m'ont servi de matières premières pour l'obtention des composés qui suivent :

Bromures R-CH=CH-CH^2Br.

La première phase de l'opération consiste à obtenir des éthers bromhydriques en partant de ces alcools. Dans ce but, ceux-ci ont été traités par le tribromure de phosphore en léger excès, en présence de 10 à 15 0/0 de pyridine. L'addition de cette base, indiquée par M. A. Kirrmann (1), empêche l'hydracide qui se dégage toujours plus ou moins abondamment dans cette réaction de se fixer sur la double liaison. Le mode opératoire est très simple : L'alcool, additionné de pyridine est versé goutte à goutte dans le tribromure de phosphore placé dans un ballon, dont le contenu est ensuite distillé sous pression réduite. Le produit obtenu, déjà assez pur, est ensuite rectifié. Le rendement, toujours excellent, peut dépasser 95 0/0.

Mais les bromures ainsi préparés ne sont pas ceux correspondant aux vinylalcoylcarbinols. Par suite d'une transposition moléculaire observée déjà plus ou moins nettement dans quelques cas analogues, les éthers obtenus sont les bromures d'allyle substitués primaires, répondant à la formule R-CH=CH-CH^2Br.

La migration du brome à l'extrémité de la chaîne, mise en évidence tout d'abord par les points d'ébullition, sensiblement plus élevés que ceux des alcools secondaires initiaux, a été démontrée par le passage de ces bromures aux acétates correspondants R-CH=CH-CH^2-OCOCH^3 puis aux alcools primaires R-CH=CH-CH^2OH, ainsi qu'on le verra plus loin.

Voici les constantes de ces bromures :

Bromure d'éthylallyle (bromo-1-pentène-2) C^2H^5-CH=CH-CH^2Br. $Eb_{760} = 123\text{-}124°$, $Eb_{25} = 35°$, $d_{20} = 1{,}2545$, $n_D^{20} = 1{,}4731$, RM = 33,33 (calc. 32,60).

Analyse. — Subst., 0gr,3460 ; AgBr, 0gr,4363 ; Br 0/0, 53,67. — Calculé : 53,69.

Bromure de propylallyle (bromo-1-hexène-2) C^3H^7-CH=CH-CH^2Br. $Eb_{10} = 42\text{-}44°$, $d_{16} = 1{,}2119$, $n_D^{16} = 1{,}4778$, RM = 38,06 (calc. 37,20).

Analyse. — Subst., 0gr,2840 ; AgBr. 0gr,3288 ; Br 0/0 49,27. — Calculé : 49,08.

Bromure de butylallyle (bromo-1-heptène-2) C^4H^9-CH=CH-CH^2Br. $Eb_{10} = 62\text{-}64°$, $d_{17} = 1{,}1682$, $n_D^{17} = 1{,}4760$, RM = 42,74 (calc. 41,80).

Analyse. — Subst., 0gr,2095 ; AgBr, 0gr,2216 ; Br 0/0, 45,01. — Calculé : 45,20.

On remarquera que la réfraction moléculaire de ces bromures présente une exaltation qui semble croître avec le poids moléculaire.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 698.

Tribromhydrines R-CHBr-CHBr-CH²Br.

La fixation de brome sur les composés précédents conduit quantitativement aux tribromhydrines R-CHBr-CHBr-CH²Br. Celles-ci ont déjà été obtenues (2) par éthérification des alcools R-CHOH-CHBr-CH²Br au moyen du pentabromure de phosphore, mais le procédé que j'indique fournit bien plus facilement, et avec de meilleurs rendements, des produits plus purs. Les constantes que j'ai déterminées sont les suivantes :

Tribromhydrine de l'éthylglycérine (tribromo-1.2.3-pentane) C^2H^5-CHBr-CHBr-CH²Br. $Eb_{18} = 122\text{-}124°$, $d_{19} = 2,0714$, $n_D^{19} = 1,5580$, RM = 48,09 (calc. 48,75).

Analyse. — Subst., 0gr,3191 ; AgBr, 0gr,5820 ; Br 0/0, 77,62. — Calculé : 77,67.

Tribromhydrine de la propylglycérine (tribromo-1.2.3-hexane) C^3H^7-CHBr-CHBr-CH²Br. $Eb_{11} = 127\text{-}129°$, $d_{16} = 1,9429$, $n_D^{16} = 1,5506$, RM = 53,01 (calc. 53,35).

Analyse. — Subst., 0gr,2858 ; AgBr, 0gr,5011 ; Br 0/0, 74,61. — Calculé : 74,30.

Tribromhydrine de la butylglycérine (tribromo-1.2.3-heptane) C^4H^9-CHBr-CHBr-CH²Br. $Eb_{12} = 142\text{-}143°$, $d_{17} = 1,8112$, $n_D^{17} = 1,5393$, RM = 58,31 (calc. 57,95).

Analyse. — Subst., 0gr,2258 ; AgBr, 0gr,3769 ; Br 0/0, 71,03. — Calculé : 71,22.

Epidibromhydrines R-CHBr-CBr=CH².

Les tribromures précédents sont ensuite traités par la potasse solide, en léger excès, qui leur enlève une molécule d'hydracide. Le mélange, placé dans un ballon relié à un réfrigérant descendant est chauffé à l'aide d'un bec Bunsen tenu à la main. La réaction, très régulière, est commencée à la pression atmosphérique, et terminée sous un vide partiel. Après rectification, les dibromures, obtenus avec un rendement d'environ 80 0/0, et auxquels j'attribue la formule R-CHBr-CBr=CH², ont les constantes suivantes :

Epidibromhydrine de l'éthylglycérine (dibromo-2.3-pentène-1) C^2H^5-CHBr-CBr=CH². $Eb_{760} = 178°$, $Eb_{12} = 75\text{-}76°$, $d_{15} = 1,742$, $n_D^{15} = 1,5316$, RM = 40,48 (calc. 40,47).

Analyse. — Subst., 0gr,2339 ; AgBr, 0gr,3862 ; Br 0/0, 70,24. — Calculé : 70,18.

Epidibromhydrine de la propylglycérine (dibromo-2.3-hexène-1) C^3H^7-CHBr-CBr=CH². $Eb_9 = 83\text{-}85°$, $d_{14} = 1,6381$, $n_D^{14} = 1,5248$, RM = 45,26 (calc. 45,08).

Analyse. — Subst., 0gr,2227 ; AgBr, 0gr,3486 ; Br 0/0, 66,61. — Calculé : 66,12.

Epidibromhydrine de la butylglycérine (dibromo-2.3-heptène-1) C^4H^9-CHBr-CBr=CH². $Eb_{12} = 108\text{-}110°$, $d_{18} = 1,5595$, $n_D^{18} = 1,5200$, RM = 49,90 (calc. 49,68).

Analyse. — Subst., 0gr,2881 ; AgBr, 0gr,4257 ; Br 0/0, 62,88. — Calculé : 62,5.

(2) R. DELABY, *Ann. de chim.* (9), 1923, t. **20**, p. 50.

Carbures alléniques R-CH=C=CH^2.

La poudre de zinc, en présence d'alcool, enlève aux dibromures ci-dessus leurs atomes d'halogène. Dans un ballon contenant un excès notable de poudre de zinc (au moins le double de la quantité théorique) et une quantité suffisante d'alcool, on fait tomber goutte à goutte le dibromure, en ayant soin de maintenir le liquide à une température telle que la chaleur dégagée par la réaction entretienne constamment une douce ébullition. Le contenu du ballon est ensuite distillé directement, et le liquide obtenu lavé à l'eau qui élimine l'alcool. Le produit brut est séché sur du chlorure de calcium, puis rectifié. J'ai ainsi préparé, avec des rendements de 70 à 75 0/0, les trois carbures suivants :

Ethylallène (pentadiène-1.2) C^{2}H^5-CH=C=CH^2. Eb. = 44-45°, d_{20} = 0,6890, n_D^{20} = 1,4149, RM = 24,71 (calc. 24,33).

Analyse. — Subst., 0gr,2381; CO^2, 0gr,7502; H^{2}O, 0gr,2545; C 0/0, 87,66; H 0/0, 12,11. — Calculé : C 0/0, 88,24; H 0/0, 11,76.

Propylallène (hexadiène-1.2) C^{3}H^7-CH=C=CH^2. Eb. = 78-79°, d_{17} = 0,7198, n_D^{17} = 1,4298, RM = 29,12 (calc. 28,93).

Analyse. — Subst. 0gr,1740; CO^2, 0gr,5559; H^{2}O, 0gr,1919; C 0/0, 87,13; H 0/0, 12,25. — Calculé : C 0/0, 87,80; H 0/0, 12,20.

Butylallène (heptadiène-1.2) C^{4}H^9-CH=C=CH^2. Eb = 105-106° (corrigé) d_{18} = 0,7410, n_D^{18} = 1,4376, RM = 33,98 (calc. 33,53).

Analyse. — Subst., 0gr,1895; CO^2, 0gr,6062; H^{2}O, 0gr,2200; C 0/0, 87,24; H 0/0, 12,90. — Calculé : C 0/0, 87,50; H 0/0, 12,50.

La réfraction moléculaire présente une légère exaltation, qui semble croître à mesure que l'on s'élève dans la série.

L'exposé des propriétés de ces carbures, dont l'étude est en cours, fera l'objet d'autres mémoires. Je me borne pour le moment à signaler que ces corps sont doués d'une odeur alliacée, qu'ils ne précipitent pas les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux, mais qu'ils donnent des précipités blancs avec les solutions de chlorure mercurique, comme leurs isomères acétyléniques substitués.

Tétrabromures R-CHBr-CBr^2-CH^{2}Br.

Les carbures décrits ci-dessus donnent, par fixation de quatre atomes de brome (en solution dans le tétrachlorure de carbone) les dérivés suivants, qui sont des liquides :

Tétrabromo-1.2.2.3-pentane C^{2}H^5-CHBr-CBr^2-CH^{2}Br. Eb_3 = 120° env., d_{22} = 2,2839, n_D^{22} = 1,5916, RM = 57,46 (calc. 56,62).

Analyse. — Subst., 0gr,2602; AgBr, 0gr,4931; Br 0/0, 80,64. — Calculé : 82,47.

Tétrabromo-1.2.2.3-hexane C^{3}H^7-CHBr-CBr^2-CH^{2}Br. Eb_3 = 130° env., d_{15} = 2,1873, n_D^{15} = 1,5850, RM = 61,60 (calc. 61,22).

Analyse. — Subst., 0gr,2041; AgBr, 0gr,3829; Br 0/0, 79,71. — Calculé : 79,60.

Tétrabromo-1.2.2.3-heptane C^{4}H^9-CHBr-CBr^2-CH^{2}Br. Eb_3 = 140° env., d_{20} = 2,0675, n_D^{20} = 1,5718, RM = 66,19 (calc. 65,83).

Analyse. — Subst., 0gr,2720; AgBr 0gr,4895; Br 0/0, 76,58. — Calculé : 76,92.

Acétates R-CH=CH-CH^2-$OCOCH^3$.

Comme je l'ai indiqué plus haut, j'ai réalisé le passage des bromures R-CH=CH-CH^2Br aux acétates correspondants. Ces éthers s'obtiennent avec de bons rendements en chauffant les bromures avec un excès d'acétate de sodium en solution acétique. Le produit de la réaction est versé dans l'eau. La couche supérieure est décantée, neutralisée, séchée et distillée. D'où les acétates à l'état de pureté :

Acétate d'éthylallyle C^2H^5-CH=CH-CH^2-$OCOCH^3$. Eb. = 149-151°. d_{22} = 0,9019, n_D^{22} = 1,4219, RM = 36,06 (calc. 35,80).

Analyse. — Subst., 0gr,5073. — Sol. NaOH normale : 3cc,83. Ac. acétique 0/0, 45,30. — Calculé : 46,88.

Acétate de propylallyle C^3H^7-CH=CH-CH^2-$OCOCH^3$. Eb. = 171-173°, d_{18} = 0,8976, n_D^{18} = 1,4282, RM = 40,72 (calc. 40,40).

Analyse. — Subst., 0gr,4795. — Sol. NaOH normale : 3cc,30. Ac. acétique 0/0, 41,29. — Calculé : 42,25.

Acétate de butylallyle C^4H^9-CH=CH-CH^2-$OCOCH^3$. Eb. = 192-194° (corrigé) d_{18} = 0,8915, n_D^{18} = 1,4314, RM = 45,33 (calc. 45,00).

Analyse. — Subst., 0gr,8957. — Sol. NaOH normale ; 5cc,60. Ac. acétique 0/0, 37,51. — Calculé : 38,46.

Alcools β-alcoylallyliques R-CH=CH-CH^2OH.

La saponification des acétates précédents par une solution aqueuse de soude conduit, avec de bons rendements, aux alcools β-alcoylallyliques R-CH=CH-CH^2OH. Seul l'alcool C^2H^5-CH=CH-CH^2OH était déjà connu. Il avait d'ailleurs été préparé par une voie toute différente (3). Le procédé que j'indique constitue une méthode satisfaisante de synthèse de ces alcools. Voici leurs constantes :

Alcool β-éthylallylique (pentène-2-ol-1) C^2H^5-CH=CH-CH^2OH. Eb. = 138-139°, d_{23} = 0,8444, n_D^{23} = 1,4359, RM = 26,62 (calc. 26,24).

Analyse. — Subst., 0gr,2694 ; CO^2, 0gr,6867 ; H^2O, 0gr,2813 ; C 0/0, 69,52 ; H 0/0, 11,60. — Calculé : C 0/0, 69,77 ; H 0/0, 11,63.

Alcool β-propylallylique (hexène-2-ol-1) C^3H^7-CH=CH-CH^2OH. Eb. = 158-160°, d_{16} = 0,8499, n_D^{16} = 1,4403, RM = 31,06 (calc. 30,85).

Analyse. — Subst., 0gr,1731 ; CO^2, 0gr,4550 ; H^2O, 0gr,1875 ; C 0/0, 71,69 ; H 0/0, 12,04. — Calculé : C 0/0, 72,00 ; H 0/0, 12,00.

Alcool β-butylallylique (heptène-2-ol-1) C^4H^9-CH=CH-CH^2OH. Eb. = 177-179° (corrigé), d_{20} = 0,8121, n_D^{20} = 1,4410, RM = 35,75 (calc. 35,45).

Analyse. — Subst., 0gr,1665 ; CO^2, 0gr,4488 ; H^2O, 0gr,1916 ; C 0/0, 73,51 ; H 0/0, 12,79. — Calculé : C 0/0, 73,68, H 0/0 12,28.

Essai de généralisation en série aromatique.

La suite des opérations décrite ci-dessus, tentée à partir du vinylphénylcarbinol C^6H^5-CHOH-CH=CH^2, ne conduit pas au car-

(3) R. Delaby, *C. R.* 1923, t. **176**, p. 1898 et 1925, t. **181**, p. 722.

bure cherché. J'ai obtenu facilement le bromure de cinnamyle $C^6H^5-CH=CH-CH^2Br$ et la tribromhydriue de la phénylglycérine $C^6H^5CHBr-CHBr-CH^2Br$, composés déjà connus (4), mais, en cherchant à enlever au tribromure une molécule d'hydracide, soit par la potasse, soit par l'éthylate de sodium, il a été impossible d'arriver à un composé bien défini. Par contre, à partir du bromure de cinnamyle, j'ai pu préparer l'acétate de cinnamyle $C^6H^5-CH=CH-CH^2-OCOCH^3$, dont j'ai déterminé les constantes : $Eb_{10} = 137\text{-}138°$ (139-140° corrigé), $d_{22} = 1{,}0520$, $n_D^{22} = 1{,}5464$, RM = 53,01 (calc. 50,92). Il y a exaltation de la réfraction moléculaire. Analyse : Subst. 0gr,5164. Sol. NaOH normale : 2cc,85. Ac. aoétique 0/0 33,11 ; calculé 34.09.

Par saponification de cet éther, j'ai obtenu l'alcool cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CH^2OH$, caractérisé par ses constantes : $Eb_{14} = 142\text{-}145°$, F. 32°, $d_{35} = 1{,}0382$, $n_D^{35} = 1{,}5819$, RM = 43,07 (calc. 41,37. Il y a exaltation).

Ce résultat démontre la généralité de la transposition :

$$R-CHBr-CH=CH^2 \rightarrow R-CH=CH-CH^2Br$$

en série grasse et en série aromatique.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure.)

N° 109. — A propos d'une note de M. R. Barré sur la préparation du chlorure d'éthoxalyle; par M. Léonce BERT.

(4.6.1927.)

Comme le disent très justement MM. E. Fourneau et S. Sabetay dans le numéro d'avril du *Bulletin* (p. 538), tous les chimistes qui ont eu besoin de chlorure d'éthoxalyle pour des synthèses organiques, se sont convaincus que son obtention à partir de l'oxalate d'éthyle et de PCl^5 par la méthode de von Richter-Anschütz nécessitait une mise au point. C'est ce qui m'est arrivé lorsque j'ai voulu étendre la méthode de Bouveault à la préparation de l'aldéhyde et de l'acide *p*-cuminiques (1) par condensation de ce réactif avec le *p*-isopropylbenzène en présence de $AlCl^3$. J'ai proposé, à la suite de ce travail, une légère modification à la technique d'Anschütz, qui vient d'être révisée expérimentalement par M. R. Barré (2).

Cet auteur n'a obtenu par mon procédé que des rendements de 12 à 50 0/0, d'autant meilleurs que le PCl^5 employé était plus pur, alors qu'il m'avait donné du chlorure d'éthoxalyle avec un rendement régulier de 80 0/0.

M. Barré aurait dû, dès l'abord, à la lumière d'un travail de M. Blaise qu'il connaissait et que j'ignorais (3), se dispenser, pour

(4) Ch. Moureu et P. Gallagher, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 1009.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1401.

(2) *Ibid.* (4), 1927, t. 41, p. 47.

(3) L'amélioration de la préparation du chlorure d'éthoxalyle donnée par M Blaise au cours d'un mémoire intitulé : « Synthèses au moyen

l'essai de mon *modus faciendi*, de prendre du PCl^5 commercial, puisque j'indiquais expressément dans le mémoire précité que je préparais PCl^5 avec PCl^3 et Cl *dans le ballon même* qui devait être le siège de sa réaction sur l'oxalate d'éthyle.

Je ne crois pas que l'élévation de température de réaction ait une influence marquée sur la décomposition de l'éther dichloroglycolique formé et vienne ainsi diminuer le rendement en chlorure d'éthoxalyle, comme semble l'admettre M. Barré, en conclusion de ses essais. M. Biaise n'a-t-il pas montré en effet (*loc. cit.*) que l'on peut, s'il est tout à fait pur, faire bouillir l'éther dichloroglycolique pendant de nombreuses heures, sous la pression atmosphérique, sans qu'il subisse de décomposition notable? Or, 1° je ne dépasse pas 140° dans ma préparation, alors que l'éther dichloroglycolique bout à température beaucoup plus élevée; 2° je ne vois pas le moyen d'obtenir ce corps à un état de pureté plus grand que je l'ai eu, à partir de matières premières que j'ai faites moi-même par des réactions qui ne peuvent manifestement pas introduire d'impuretés nuisibles.

Je n'ai utilisé comme catalyseur de décomposition, au lieu du platine divisé, de ses sels ou des sels ferriques dont j'ignorais l'emploi par M. Biaise, que des petits fragments de brique que j'ai coutume d'ajouter aux liquides mis à bouillir sous la pression atmosphérique pour en faciliter l'ébullition.

En définitive, le secret de la réussite de la préparation réside selon moi, et je suis d'accord en celà avec M. Biaise, dans la pureté du PCl^5 employé.

Je ne puis que renouveler ici les recommandations relatives à l'obtention commode de ce composé que j'indiquais voici deux ans. Je les compléterai par quelques détails dont je n'avais pu alors surcharger mon mémoire : il faut refroidir au début par affusion d'eau courante sur la panse du ballon et ne le faire, vers la fin, que par l'air, pour permettre à ce moment aux vapeurs de PCl^3 de mieux diffuser au travers de la croûte de PCl^5 formée, à la faveur de l'élévation légère de la température. On peut terminer par un court chauffage dans le vide, vers 80°, mais cette opération devient bien vite inutile, car on acquiert rapidement le tour de main nécessaire à la production de PCl^5 avec un rendement théorique, par réglages convenables de l'écoulement de PCl^3, de la vitesse du courant de chlore et des conditions de température. On détermine l'augmentation de poids du ballon préalablement taré, on y introduit la quantité requise d'oxalate d'éthyle pur et l'on termine comme je l'ai conseillé.

Ou obtiendra toujours ainsi un rendement comparable à celui qui a récompensé les efforts faits par M. Barré pour améliorer la technique d'Anschutz.

(Lycée Blaise-Pascal, de Clermont-Ferrand.)

des dérivés organométalliques mixtes du zinc. Méthode de préparation des acides α-cétoniques »; est mentionnée à la table du *Bulletin* de 1916 à : acide oxalique (ce qui est quelque peu insolite) et non à chlorure d'éthoxalyle. Elle m'a de ce fait échappé.

N° 110. — Action des amines et de l'ammoniaque sur les γ-dicétones acétyléniques; par G. DUPONT.

(31.5.1927.)

Dans une note déjà ancienne (1) j'ai indiqué une méthode aisée de préparation des γ-dicétones acétyléniques sym. par l'oxydation chromique, en milieu acétique, des γ-glycols correspondants. Je ne faisais qu'indiquer dans cette note l'action de ces dicétones sur les amines. Je crois intéressant de publier, ici, quoique incomplets, les résultats de cette étude interrompue par la guerre.

Ruhemau et Cunnington (2), puis Moureu et ses élèves (3) ont déjà montré que la liaison acétylénique, lorsqu'elle est voisine d'une fonction cétone, éther-sel, ou nitrile, devient capable de fixer les amines. On devait penser que le voisinage de deux fonctions cétoniques pouvait accroître encore cette aptitude réactionnelle. En effet, nous allons le voir, les dicétones acétyléniques réagissent avec une extrême facilité non seulement sur les amines secondaires, mais encore sur la plupart des amines primaires et même sur l'ammoniaque. Ces dicétones acétyléniques qui, nous l'avons montré, sont d'une préparation très aisée, se préseutent donc comme un réactif assez général des amines.

A. — *Action sur l'ammoniaque.*

Le *dibenzoylacétylène* traité, en solution dans le toluène, par un courant de NH^3, donne immédiatement un abondant précipité jaune citron. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient de belles aiguilles orthorhombiques jaune rougeâtre, f. à 142°, solubles à chaud dans l'alcool et le toluène, très peu solubles à froid dans ces solvants. Ces cristaux correspondent à la formule :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle NH^2}{\underset{|}{C}}{=\!=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Analyse. — 0gr,2515 de mat. ont donné 0gr,01426 d'Az, soit 5,634 0/0 (Théorie : 5,58); 0gr,2156 de mat. ont donné 0gr,1112 d'eau et 0,6074 de CO^2, soit 0gr,01235 d'H et 0gr,1656 de C. — Trouvé : H 0/0, 5,7; C 0/0, 76,69. — Calculé : H 0/0, 5,18; C 0/0, 76,49.

Le *ditoluylacétylène* ($CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C\equiv)^2$ en solution alcoolique, traité par un courant de NH^3, donne un abondant précipité cristallin jaune, fusion : 138° (non analysé).

Le *dianisoylacétylène* ($CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C\equiv)^2$, en solution benzénique, traité par NH^3, laisse déposer des gouttelettes huileuses qui se prennent assez rapidement en masse et donnent, par cristallisation dans l'alcool, de petits prismes trapus fondant à 107°.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 69,01; H 0/0, 5,77. — Calculé pour $C^{18}H^{17}O^4N$: C 0/0, 69,45; H 0/0, 5,47.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1914 (4), t. **15**, p. 604.
(2) *J. of the Chem. Soc.*, t. **75**, p. 954.
(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **35**, p. 1179, 1190.

Donc, en général, les dicétones-acétyléniques étudiées, dissoutes dans un solvant convenable, réagissent immédiatement et à froid sur l'ammoniaque gazeux en donnant un dérivé aminé bien déterminé peu soluble à froid dans les solvants ordinaires.

B. *Amines primaires.*

1° *Aniline.* Le *dibenzoylacétylène*, en solution benzénique, peut llxer une molécule d'aniline avec un vif échauffement et un abondant dépôt cristallin jaune citron.

Une cristallisation dans la benzine donne de fines aiguilles jaunes qui, chauffées lentement, subissent une première fusion à 121°. Elles perdent alors 1/2 molécule de benzine de cristallisation et recristallisent; elles fondent à nouveau à 131°.

La variété fondant à 121° présente la formule :

$$2\,\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5\\ \quad\quad\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad C^6H^5\text{-}NH\end{array} \quad , \quad C^6H^6$$

La présence de cette molécule de benzine de cristallisation est intéressante à signaler.

Analyse de la variété F. à 121°. — Benzine de cristallisation : 0gr,680 de matière perd. à 90°, 0gr,0777, soit 11,35 0/0; calculé : 10,65 0/0, abandonné 1/2 journée dans une atmosphère de benzine il reprend 0gr,073, soit 10,78 0/0.

Combustion. — Trouvé : C 0/0, 82,66; N 0/0, 3,94; H 0/0, 5,94. — Calculé : C 0/0, 81,97; N 0/0, 3,82; H 0/0, 5,40.

Le *dianisoylacétylène* donne également, en solution benzénique, de fines aiguilles jaunes f. à 138°; c'est le dérivé aminé :

$$\begin{array}{c}CH^3\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}CH^3\\ |\\ C^6H^5\text{-}NH\end{array}$$

Combustion. — Trouvé : C 0/0, 73,74; H 0/0, 5,75. — Calculé : C 0/0, 74,41; H 0/0, 5,45.

2° L'*o-toluidine* donne également, avec le dibenzoylacétylène un précipité cristallin jaune correspondant, à l'analyse, à la formule

$$\begin{array}{c}C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5\\ |\\ CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}NH\end{array}$$

Combustion. — Trouvé : C 0/0, 80,50; H 0/0, 5,65. — Calculé : C 0/0, 80,98. H 0/0, 5,57.

C. — *Amines secondaires.*

La *pipéridine* réagit vivement, en solution benzéulque, sur le *dibenzoylacétylène* avec formation d'un abondant précipité cristallin jaune pâle fondant à 181°.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$
$$|$$
$$N$$
$$H^2C \quad CH^2$$
$$H^2C \quad CH^2$$
$$CH^2$$

Combustion. — Trouvé : C 0/0, 78,53 ; H 0/0, 6.87. — Calculé : C 0/0, 78,99 ; H 0/0, 6,58,

Avec le *dianisoylacétylène*, on obtient, de même, un dérivé cristallisé jaune fondant, après cristallisation dans l'alcool, à 164-165°.

Avec la *diphénylamine* nous n'avons pu obtenir de dérivé cristallisé.

D. — *Hydrazine.*

Avec l'*hydrazine*, nous avons obtenu une coloration noire intense mais nous n'avons pu isoler de dérivé cristallisé.

Avec la *phénylhydrazine*, le dibenzoylacétylène, en solution benzénique, donne une réaction vive accompagnée d'une coloration rouge carmin de la solution ; cette coloration disparaît rapidement tandis qu'un abondant précipité jaune se forme. Ce précipité, recristallisé dans la benzine, donne de fines aiguilles jaunes fondant à 160° avec décomposition. Pour ce dérivé, l'analyse satisfait encore à l'une des formules :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad (\text{C substitué par } NH\text{-}NH\text{-}C^6H^5)$$

ou bien :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \quad (\text{C substitué par } C^6H^5\text{-}N\text{-}NH^2)$$

Combustion. — Trouvé : N 0/0, 8,118 ; C 0/0, 77,26 ; H 0/0, 5,75. — Calculé : N 0/0, 8,18 ; C 0/0, 77,19 ; H 0/0, 5,25.

A la fusion, une décomposition se produit, accompagnée du départ de 1 molécule d'eau. J'ai en effet trouvé une perte de poids de 5,15 0/0 alors que théoriquement elle devrait être, pour une molécule d'eau, 5,29 0/0. Le nouveau produit obtenu, cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique ; il donne des aiguilles jaunes fondant à 138°. A ce corps correspond sans doute l'une des deux formules développées suivantes :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{-}{-}CH \;;\; \| \;\; \| \;;\; N \quad C\text{-}C^6H^5 \;;\; N\text{-}C^6H^5$$

ou

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{=}CH \;;\; | \;\; | \;;\; C^6H^5\text{-}N \quad C\text{-}C^6H^5 \;;\; N$$

En résumé, les résultats qui précèdent montrent que les dicétones acétyléniques semblent être un réactif assez général des amines primaires et secondaires. Ces essais doivent être évidemment poursuivis sur un nombre plus considérable d'amines et, en particulier, sur les amines grasses que je n'ai pu aborder dans cette première étude.

SUITE DU SUJET PRÉCÉDENT, par **Jacques BALLET**.

J'ai poursuivi la réaction précédente en utilisant quelques amines, qui n'avaient pas été essayées par M. Dupont; les résultats ont confirmé sa généralité. Voici les principaux :

La méthylamine en solution aqueuse à 33 0/0 agitée avec une solution benzénique de dibenzoylacétylène donne une coloration rougeâtre, en même temps qu'il se produit un vif dégagement de chaleur. Au bout de quelque temps il apparaît un abondant précipité jaune: Recristallisé dans le benzène il forme une poudre jaune citron fondant à 121° et correspondant à l'addition d'une molécule de l'amine sur la triple liaison de la dicétone. (Analyses : C, 77.4; H, 5,88; N, 5,36). Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le camphre (en suivant les indications données par M. Jouniaux, (*Bull. Soc. chim.*, 1912 (4), t. **11**, p. 722) on a trouvé ainsi 272.

La diméthylamine, en opérant comme pour la monométhylamine, a donné quantitativement de beaux cristaux d'un blanc jaunâtre, fondant à 144°, formés toujours par l'union des deux molécules mises en œuvre. (Analyse : C, 77,47; H, 6,91; N, 4,64; cryoscopie dans le camphre 320).

L'aniline a donné les résultats indiqués par M. Dupont.

La β-naphtylamine réagit en solution benzénique avec coloration rouge carmin et production d'un précipité jaune fondant à 143° après recristallisation. (Analyse : C, 82; H, 5,12.)

La benzidine en solution benzénique réagit avec production d'un précipité rouge brique, qu'on fait recristalliser dans le benzène. Il fond à 169° au bloc Maquenne, mais subit alors une transformation car au tube capillaire en bain sulfurique on n'observe une fusion complète qu'entre 205 et 210°. L'analyse montre qu'une molécule de benzidine se fixe sur deux molécules de la dicétone acétylénique (C, 80,71; H, 4,89; N, 4,36. Cryoscopie dans le camphre, 645,1.

Avec le pyrrol on obtient une poudre jaune fondant avec décomposition à 175°. (Analyse : C, 79,12; H, 5,06).

Ainsi les corps possédant une seule fonction amine, à condition que celle-ci ne soit pas tertiaire, se sont additionnés molécule à molécule à la dicétone acétylénique. Les corps à deux fonctions amines fixent deux molécules de cette dernière.

Je mentionnerai encore qu'avec l'orthoaminophénol il m'a paru n'y avoir aucune réaction.

N° 111. — Au sujet d'un travail de MM. G. Vavon et A. Callier sur la nitration du cumène; par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

(4.6.1927.)

Au cours des recherches effectuées par l'un de nous (1) sur l'édification de la série *p*-cyménique à partir de l'alcool-isopropylique,

(1) L. BERT, *Bull. Soc. chim.*, 1925 (4), t. **37**, p. 1252, 1397 et 1577.

nous avons été amenés il y a trois ans, à élaborer : 1° un procédé de préparation de l'*o*-cuménol ; 2° un procédé d'obtention du *p*-cuménol plus économique que l'action de l'oxygène sur le bromure de *p*-isopropylphénylmagnésium. Nous avons naturellement songé à la méthode classique de passage du dérivé nitré au phénol par l'intermédiaire de l'amine et nous avons repris tout d'abord l'étude de la nitration du cumène (isopropyl-benzène) ébauchée par Constam et Goldschmidt.

Nous avons observé de suite, en nitrant par le mélange sulfonitrique à température ne dépassant pas 0°, l'empêchement stérique apporté par le radical isopropyle à la formation du dérivé ortho, le produit nitré étant constitué presque exclusivement par du *p*-nitrocumène. Nous avons employé alors la méthode de nitration de Pictet qui favorise très nettement, comme on sait, la formation du dérivé orthonitré.

Nous n'avons rien publié alors et nous ne pouvons aujourd'hui que pleinement confirmer les résultats que l'application de la méthode de Pictet à l'isopropylbenzène vient de donner à MM. G. Vavon et A. Callier (2).

(Lycée Blaise-Pascal, de Clermont-Ferrand.)

N° 112. — Réponse aux objections de M. Bourguel à notre travail sur la préparation et les constantes du phénylpropine vrai et de certains de ses homologues; par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

(4.6.1927.)

Dans le *Bulletin* de février 1927 (p. 192), M. Bourguel ayant critiqué notre travail sur la préparation du phénylpropine vrai et de ses homologues par l'amidure de sodium, nous ne pouvons laisser mettre en cause nos résultats, sans plus de preuves, sans faire entendre notre protestation.

Rappelons brièvement les faits :

En enlevant HCl au moyen de l'amidure de sodium. suivant la technique de M. Bourguel, aux dérivés ω-chlorallylés cycliques $R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHCl$ découverts par l'un de nous (1), nous avons obtenu, avec d'excellents rendements : 1° le phénylpropine vrai et certains de ses homologues (2) ; 2° l'α-naphtylpropine vrai (3). Tous les carbures ainsi préparés conservaient pendant toute la durée de leur distillation une température de vapeur constante, et contenaient cependant, — le carvacrylpropine excepté —, de minimes quantités de chlore. Nous avons été obligés, de ce fait, de les purifier par l'intermédiaire de leur combinaison cuivreuse.

En possession dès lors d'un phénylpropine vrai dont nous ne

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 357.

(1) L. Bert, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1504.

(2) L. Bert, P. Ch. Dorier et R. Lamy, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 555, et L. Bert et P. Ch. Dorier, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1610.

(3) L. Bert et Ch. Dorier, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1600.

pouvions suspecter la bonté, bonté minutieusement contrôlée d'ailleurs, nous avons trouvé en comparant ces constantes à celles publiées par M. Bourguel, des différences notables. Comme il n'apparaissait point, à la lecture du mémoire de cet auteur, qu'il avait contrôlé la pureté de son produit, nous avons été amenés à douter de celle-ci pour des raisons qui, selon lui, ne valent rien.

M. Bourguel nous fait remarquer en outre que le phénylpropine vrai est un corps remarquablement fragile, qui s'oxyde et se polymérise avec une facilité extrême, et qu'il se pourrait de plus que la combinaison cuivreuse ne soit pas un bon moyen de purification.

Nous tenons à rassurer pleinement M. Bourguel sur ces deux sujets, car, 1° nos divers carbures ont été traités avec tonte la douceur et la célérité requises pour ne les point altérer; 2° nous avons vérifié, comme il convenait, que le procédé de purification chimique, que nous avons été contraints d'employer, n'était pas illusoire.

Après avoir qualifié « d'assez mystérieux » le sens anormal de la différence de densité de nos phényl- et *p*-méthylphénylpropine vrais, M. Bourguel nous confie qu'il vient de préparer un troisième phénylpropine vrai ayant le même point d'ébullition que ceux antérieurement obtenus par lui et par nous, mais une densité très différente : $d_{15} = 0{,}938$ au lieu de $d_{20} = 0{,}888$ et 0,899. Ne nous voilà-t-il pas en effet en plein mystère?

L'amidure de sodium convenablement employé, nous dit M. Bourguel, ne laisse jamais subsister d'halogène et donne les carbures acétyléniques vrais, du premier coup, purs. Mais force nous a bien été de constater, que si, au lieu d'obéir à notre instinct d'analystes, nous avions, conformément à la règle posée par M. Bourguel, considéré comme purs les carbures *à points d'ébullition fixes* préparés au moyen de nos dérivés ω-chlorallylés cycliques, nous aurions perdu beaucoup de temps à faire d'inutiles combustions, puisque ces carbures, en apparence purs, étaient souillés de traces de chlore rendant nécessaire leur purification par voie chimique. Celà tenait-il au manque de labilité, par ailleurs constaté, du chlore de nos dérivés $R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CHCl$, qui, avec les proportions de réactifs employées et la température choisie après essai préliminaire, empêchait l'amidure d'épuiser sur eux son action, action poussée jusqu'à la cessation du dégagement d'ammoniac? En tout cas, lorsque M. Bourguel affirme qu'il suffit, après réaction de l'amidure et destruction par la glace de la combinaison solide, de distiller dans le vide avec colonne le 1/5 du pétrole pour que tous les corps plus volatils passent en tête, et en particulier, l'excès de matière première, s'il en reste, nous avons eu le regret de constater, ici encore, que, ce faisant. nous n'éliminions point complètement cette dernière. Nous avons reconnu aussi, à maintes reprises, qu'après avoir isolé par distillation fractionnée dans le vide, le carbure acétylénique vrai du pétrole à point d'ébullition beaucoup plus élevé qui le contenait, le pétrole qui distillait ensuite renfermait, presque jusqu'à la fin, des traces de carbure acétylénique vrai, aisément décelables au nitrate d'argent alcoolique.

En résumé, les observations que nous avons faites dans notre

travail sur le phénylpropine vrai et ses homologues ne sont pas de nature à enlever toute confiance dans la préparation des acétyléniques par l'amidure, comme semble le redouter M. Bourguel. Il est acquis, qu'avec les matières premières qu'il a employées jusqu'ici et dans les conditions où il s'est placé, les carbures obtenus sont purs, du premier coup. Avec les nôtres, les carbures de premier jet sont souillés de traces de chlore, ce qui ne les enpêcherait point sans doute de servir tels quels pour certaines synthèses. Mais nous tenons à faire remarquer, qu'alors même qu'il serait en tout cas nécessaire de les purifier chimiquement, la facilité de préparation du dichloro-1.3-propène et par lui des dérivés $R-CH^2-CH=CHCl$ d'une part, et surtout la différence considérable de prix de ces derniers avec les dérivés $R-CH^2-CBr=CH^2$ de MM. Lespieau et Bourguel d'autre part, sont telles, que, malgré cette complication, notre procédé reste encore plus avantageux que le leur pour la préparation des carbures acétyléniques cycliques vrais auxquels il se limite (4), car il n'est ni plus difficile, ni plus long, ni beaucoup plus coûteux de les purifier par l'intermédiaire de leur combinaison cuivreuse, qu'une aldéhyde par celui de la combinaison bisulfitique ou de la semicarbazone.

(Lycée Blaise-Pascal, de Clermont-Ferrand.)

N° 113. — Action du trichloroéthylène, du 1.1.2-trichloroéthane et du 1.1.1.2-tétrachloroéthane sur le bromure de phénylmagnésium ; par M. Léonce BERT.

(4.6.1927.)

Dans l'espoir d'obtenir les dérivés :

$$R-CH=CCl^2, \quad R-CH^2-CHCl^2, \quad R-CH^2-CCl^3$$

par double décomposition entre les combinaisons organo-magnésiennes mixtes RMgX et, respectivement :

$$CHCl=CCl^2, \quad CH^2Cl-CHCl^2, \quad CH^2Cl-CCl^3$$

j'ai essayé l'action de ces trois produits sur le bromure de phénylmagnésium.

En ajoutant une molécule de chacun d'eux à la solution dans l'éther anhydre de C^6H^5MgBr, préparée à partir d'une molécule de C^6H^5Br et d'un atome de magnésium, je n'ai pas observé de réaction, même après ébullition prolongée du solvant.

En distillant alors l'éther et en le remplaçant par du toluène sec maintenu au voisinage de 100° par chauffage au bain-marie, je n'ai pas observé davantage de réaction avec le trichloroéthylène et le 1.1.2-trichloroéthane.

Par contre, avec le tétrachloroéthane dissymétrique, il apparaît

(4) L'un de nous a établi en effet (L. Bert, *C. R.* 1925, t. 180, p. 1504), que le dichloro-1.3-propène ne donne de dérivés $R-CH^2-CH=CHCl$ qu'avec les RMgX à radical R-cyclique.

peu à peu dans le ballon un abondant précipité cristallin, blanc-grisâtre, indice très probable de réaction, puisque C^6H^5MgBr est soluble dans le toluène (1).

Le traitement du produit de la réaction ne m'ayant pas fourni le dérivé $C^6H^5.CH^2.CCl^3$ attendu, je renonce à élucider le mécanisme de cette dernière, car d'autres travaux m'attirent davantage. C'est avec plaisir que je verrais un autre chercheur utiliser l'indication contenue dans cette note.

(Lycée Blaise-Pascal, de Clermont-Ferrand.)

N° 114. — Transpositions semipinacolique et hydrobenzoïque dans la série des alcoyl-hydrobenzoïnes. Etude des alcoyl-hydrobenzoïnes à chaîne ramifiée. 2e Mémoire. Chaîne cyclohexylique (2); par MM. A. ORÉKHOFF et M. TIFFENEAU.

(2.6.1927.)

Dans le premier mémoire, consacré à l'étude des alcoyl-hydrobenzoïnes $C^6H^5(R)OH.CHOH.C^6H^5$ dans lesquelles le radical R possède une structure ramifiée, nous avons déjà exposé en détail les idées directrices qui nous ont guidés au cours de ce travail. En poursuivant cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier, d'une part, d'autres chaînes ramifiées et, d'autre part, les chaînes hydrocycliques qui, par leur structure et leurs caractères, se rapprochent beaucoup de chaînes acycliques ramifiées.

Nous avions songé tout d'abord à examiner systématiquement l'influence exercée par les diverses chaînes ramifiées en C^4, à savoir les chaînes butyle tertiaire $(CH^3)^3C-$ et butyle secondaire $(CH^3.CH^2)(CH^3)CH-$ de manière à compléter ce que nous savons sur l'influence exercée par le butyle normal et l'isobutyle; malheureusement, nos essais de préparation des alcoylhydrobenzoïnes correspondantes ont été infructueux. Quand on fait réagir le chlorure de magnésium tert.-butyle $(CH^3)^3C.MgCl$ et le bromure de magnésium-sec.-butyle $(C^2H^5)(CH^3)CH.MgBr$ sur la benzoïne, on constate que ces réactifs exercent une action exclusivement réductrice de sorte qu'au lieu des glycols cherchés :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ (CH^3)^3C \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ (CH^3)(C^2H^5)CH \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$$

on obtient uniquement de l'hydrobenzoïne. Nous espérons néanmoins arriver à préparer ces glycols par une autre voie.

En ce qui concerne le radical *cyclohexyle*, il était assez difficile de dire à priori quelle serait la répartition de l'affinité dans cette molécule cyclique et symétrique. Toutefois, étant donné son carac-

(1) F. Bodroux, *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **31**, p. 587.
(2) 1er mémoire, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. **33**, p. 195.

tère secondaire et voisin de l'isopropyle, déjà étudié par nous :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH- \qquad\qquad CH^2 \!\!<\!\! \begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2 \quad CH^2 \end{matrix} \!\!>\! CH-$$

on pouvait s'attendre à ce que l'influence exercée par ce radical soit également voisine de celle de $(CH^3)^2CH$-.

Nous avons été devancés dans cette voie par M. Daniloff (2) qui vient de publier deux mémoires sur la déshydratation de la cyclohexylhydrobenzoïne. Les résultats de nos essais, qui étaient terminés déjà en novembre 1921, mais dont la publication a été retardée pour divers motifs, concordent d'ailleurs très bien avec ceux de M. Daniloff. Nous publions néanmoins la présente note parce que notre étude contient quelques détails supplémentaires concernant l'identification des produits formés et aussi parce que nous croyons devoir en tirer quelques déductions théoriques.

En ce qui concerne la marche de la déshydratation de la cyclohexylhydrobenzoïne, nos observations, qui concordent d'ailleurs parfaitement avec celles de Daniloff, peuvent être résumées comme suit.

1° *Action de l'acide sulfurique concentré.*

L'acide sulfurique *concentré* transforme le glycol *exclusivement* en benzhydrylcyclohexylcétone $(C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^{11}$, très *vraisemblablement* d'après le schéma de la transposition semipinacolique (3) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix} \!\!> \underset{\underset{|}{O}}{\overset{|}{C}} - \overset{\downarrow}{CH}-C^6H^5 \longrightarrow C^6H^{11}-CO-CH \!\!<\!\! \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Le comportement de la cyclohexylhydrobenzoïne est donc, à ce point de vue, tout à fait analogue à celui des dérivés *benzylé* et *isopropylé* correspondants déjà étudiés par nous et qui donnent, avec SO^4H^2 concentré, exclusivement les cétones du type R.CO.CH(C^6H^5) :

(2) DANILOFF, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1132 et *J. Soc. chim. russe*, 1926, t. 58, p. 129.

(3) Étant donné que l'aldéhyde diphénylcyclohexylacétique se transforme sous l'action de l'acide sulfurique concentré, en benzhydrylcyclohexylcétone $(C^6H^5)^2(C^6H^{11})C.CHO \longrightarrow (C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^{11}$, on pourrait supposer que la formation de cette cétone dans la déshydratation semipinacolique du glycol est la suite de deux transpositions successives : formation de l'aldéhyde puis transposition inverse $(C^6H^5)(C^6H^{11})COH.CHOH.C^6H^5 \longrightarrow (C^6H^5)^2(C^6H^{11})C.CHO \longrightarrow (C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^{11}$. Or, une série de faits que nous discuterons en détail dans un prochain mémoire nous font penser que cette interprétation ne correspond pas à la réalité.

$$[(CH^3)^2CH](C^6H^5)\text{-}C\text{—}C\text{-}C^6H^5 \rightarrow (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$
(with –O– bridge between the two C atoms)

$$(C^6H^5\text{-}CH^2)(C^6H^5)\text{-}C\text{—}C\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$
(with –O– bridge between the two C atoms)

2° *Deshydratation par les acides dilués.*

La déhydratation de la cyclohexylhydrobenzoïne par les *acides* dilués *à chaud* conduit à un résultat très remarquable; on obtient un mélange des trois produits théoriquement possibles : cyclohexyl-désoxybenzoïne, benzhydrylcyclohexylcétone et aldéhyde diphénylcyclohexylacétique :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix}\!\!>COH\text{-}CH(OH)C^6H^5$$

(I)	(II)	(III)
$(C^6H^5)^2(C^6H^{11})C\text{-}CHO$	$(C^6H^5)^2CH\text{-}CO\text{-}C^6H^{11}$	$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$
Diphénylcyclohexyl-acétaldéhyde.	Benzhydrylcyclo-hexylcétone.	Cyclohexyldésoxy-benzoïne.

a) En ce qui concerne le *mécanisme* de la formation de ces trois produits, on peut affirmer que celui qui conduit à l'*aldéhyde* (I) est tout à fait clair et évident; ce corps ne peut se former que par départ de l'oxhydryle *tertiaire* avec l'hydrogène de l'*oxhydryle* voisin, suivi d'une migration phénylique :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix}\!\!>C\text{—}CH\text{-}C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix}\!\!>C\text{-}CHO$$
(–O– bridge below; arrow indicating migration of C^6H^5 onto the C)

C'est le schéma bien connu de la *transposition semihydrobenzoïnique*.

b) Pour ce qui est de la formation de la *benzydrylcyclohexylcétone* (III), tout nous porte à croire, comme nous l'avons déjà dit ci-dessus, que cette réaction se fait d'après le schéma de la *transposition semipinacolique*, c'est-à-dire par une élimination de l'oxhydryle *secondaire* avec l'hydrogène de l'*oxhydryle* voisin, suivie d'une *migration phénylique* :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix} \!\!> COH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^{11} \end{matrix} \!\!> C(O)\text{—}CH\text{-}C^6H^5 \longrightarrow C^6H^{11}\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

Toutefois, nous tenons à signaler que, bien que nous considérions cette interprétation comme *la plus vraisemblable*, nous n'en avons pas encore la preuve absolue.

c) Enfin la formation de la *cyclohexyl-désoxybenzoïne* (III) est très probablement due à une déshydratation vinylique, c'est-à-dire élimination de l'oxhydryle *tertiaire* avec l'hydrogène du *carbone* voisin et formation d'un alcool vinylique qui s'isomérise sans migration de radical carboné :

$$(C^6H^5)(C^6H^{11})C(OH)\text{——}C(H)OH(C^6H^5) \longrightarrow (C^6H^5)(C^6H^{11})C{=}C(OH)C^6H^5 \longrightarrow (C^6H^5)(C^6H^{11})CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Il convient toutefois de remarquer que ce schéma, que nous avons toujours employé dans nos précédents mémoires pour interpréter de telles déshydratations se faisant sans changement du squelette carboné, représente un mécanisme hypothétique, pour lequel nous n'avons pas encore de preuve absolue (1).

En définitive, nous pouvons dire que, tandis que le mécanisme de la formation de l'aldéhyde (I) est démontré, ceux qui concernent la formation des deux cétones (II et III), bien qu'étant extrêmement probables ne sont pas prouvés d'une manière rigoureuse.

Toutefois, la *formation simultanée* des trois produits de déshydration théoriquement possibles reste un fait très curieux, car c'est, croyons-nous, le premier cas où l'on voit ces trois réactions se faire en même temps.

Nous nous abstiendrons de tirer, pour le moment, des conclusions théoriques des résultats de la déshydratation par les acides dilués et nous nous bornerons à la discussion du cas de l'acide sulfurique concentré, qui permet de formuler quelques conclusions concernant la capacité affinitaire du radical cyclohexyle.

Comme nous l'avons déjà signalé, le résultat de l'action de SO^4H^2 concentré sur le cyclohexylbenzoïne est tout à fait analogue à celui qu'on observe dans le cas des glycols *benzylé* et *isopropylé* correspondants. Or, comme nous l'avons déjà montré dans notre premier mémoire, la formation de cétones du type $(C^6H^5)^2CH.CO.R$

(1) En effet, on pourrait théoriquement concevoir pour la formation de ce corps, une série d'autres interprétations sur lesquelles nous ne nous arrêterons pas vu qu'elles manquent toutes de bases expérimentales.

est caractéristique pour les radicaux R à *capacité affinitaire faible*. Le groupe cyclohexyle doit, par conséquent, être classé à côté des radicaux ayant une *capacité affinitaire affaiblie*. Toutefois, comme dans l'action des acides dilués, l'aldéhyde (qui dans la grande majorité des autres cas représente le produit normal et exclusif) est accompagnée de produits cétoniques ; ce fait rapproche le radical C^6H^{11} de l'*isopropyle* qui donne aussi, comme nous l'avons montré, un mélange d'aldéhyde et de cétone. Par contre, pour ce qui est du benzyle et avec des acides de n'importe quelle concentration, on observe toujours et d'une manière exclusive la transposition semipinacolique ; il faut donc en conclure que, parmi les trois radicaux en question, c'est lui qui est caractérisé par la capacité affinitaire la plus faible.

Les trois radicaux ci-dessus forment donc avec l'hydrogène la série suivante :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-} < \begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}CH\text{-} \\ C^6H^{11}\text{-}\end{matrix} < H$$

Telles sont les conclusions qu'on peut tirer des résultats exposés ci-dessus. Quant à la comparaison de la valeur affinitaire *relative* de C^6H^{11} et de $(CH^3)^2CH$, elle reste encore à étudier.

Au cours de nos recherches sur les alcoylhydrobenzoïnes, nous avons également commencé l'étude des radicaux homologues du benzyle : $C^6H^5CH^2.CH^2$–, $C^6H^5(CH^2)^3$., etc... ainsi que celle des radicaux ramifiés du type : $(C^6H^5)^2.CH$., $(C^6H^5)^3C$., $(C^6H^5)(CH^3)CH$., etc.

L'étude du glycol $(C^6H^5.CH^2.CH^2)(C^6H^5)COH.CHOH.C^6H^5$, que nous avons pu facilement obtenir par l'action de $C^6H^5.CH^2.CH^2.MgBr$ sur la benzoïne, a donné un résultat imprévu. Au lieu d'un produit de nature cétonique ou aldéhydique, on obtient un *carbure* $C^{22}H^{18}$ formé probablement par suite d'une cyclisation. Nous avons montré précédemment (5) que l'*homologue inférieur* — la *benzylhydrobenzoïne* — était susceptible, dans certaines conditions spéciales, de se cycliser également avec formation de *1.2-diphénylindène* :

H H
C
COH-C^6H^5
H
CH-C^6H^5
HO
→
CH
C-C^6H^5
CH-C^6H^5

Il n'est pas impossible que la réaction qui se fait avec l'homologue *supérieur* soit analogue et conduise à un carbure *naphtalénique* :

(5) Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 228.

CH^2 / CH / $C\text{-}C^6H^5$ / CH / C^6H^5 (noyau benzénique condensé) ou CH^2 / CH^2 / $C\text{-}C^6H^5$ / C / C^6H^5 (noyau benzénique condensé)

Il est toutefois assez remarquable que, tandis que la cyclisation de la benzylhydrobenzoïne ne se fait qu'avec quelques réactifs spéciaux, celle de l'homologue supérieur se fait déjà par l'action de SO^4H^2 concentré. La tendance à la formation d'un noyau naphtalénique serait donc, dans ce cas, plus grande que celle du noyau indénique. L'étude des autres glycols est poursuivie actuellement et nous espérons pouvoir communiquer bientôt les résultats acquis.

Partie expérimentale.

I. Cyclohexylhydrobenzoïne et ses dérivés.

(1.2-Diphényl-1-cyclohexyl-éthanediol.)

1.2-(Cyclohexyl-hydrobenzoïne) $(C^6H^5)(C^6H^{11})COH.CHOH.C^6H^5$.

Dans une solution éthérée de bromure de magnésium-cyclohexyle, préparée avec 160 gr. de $C^6H^{11}Br$ et 24 gr. de Mg, on introduit peu à peu 53 gr. de benzoïne pulvérisée (4 mol. d'organo-magnésien pour 1 mol. de benzoïne); puis on chauffe une heure au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 au 1/5. Une partie du glycol formé se dépose sous forme d'une poudre cristalline, qu'on essore et lave à l'éther, les solutions éthérées sont séchées sur SO^4Na^2 et évaporées au bain-marie. On obtient ainsi le reste du glycol. Après cristallisation, dans l'alcool, on obtient de très fines aiguilles incolores, fusibles à 159-160°. Rendement 81 0/0 de la théorie. Ce glycol est très soluble dans le benzène et l'éther acétique, moins soluble dans l'alcool chaud, très peu dans l'éther, l'alcool froid et l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,2300; CO^2, 0gr,6848; H^2O, 0gr,1725. — Calculé pour $C^{20}H^{24}O^2$: C 0/0, 81,08; H 0/0, 8,11. — Trouvé : C 0/0, 81,14 ; C 0/0, 8,38.

Cyclohexyl-désoxybenzoïne (1.2-Diphényl-1-cyclohexyl-éthanone-2) $(C^6H^5)(C^6H^{11})CH.CO.C^6H^5$.

On dissout 2gr,3 de Na dans 50 cc. d'alcool absolu, on y ajoute 19gr,6 de désoxybenzoïne, puis 32 gr. de bromure de cyclohexyle et on chauffe au bain-marie. Il se forme d'abord un précipité jaune qui devient blanc au bout d'une heure. Quand, après 3 heures de chauffage, la réaction du mélange est devenue neutre, on ajoute de nouveau une solution de 2gr,3 de Na dans 40 cc. d'alcool absolu ainsi que 32 grammes de bromure de cyclohexyle et on chauffe jusqu'à neutralité. Quand ce point est atteint (5 heures environ) on verse dans 500 cc. d'eau, on reprend à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2,

on chasse l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu dans le vide. Il passe d'abord un peu de désoxybenzoïne non transformée (2 à 3 gr.) puis la température monte vers 220° (sous 16 mm.) et la majeure partie du produit passe entre 220-230° sous forme d'une huile épaisse qui cristallise par refroidissement. Le produit, recristallisé une à deux fois dans l'alcool chaud, se présente sous forme de belles aiguilles brillantes, fusibles à 119-120°, très solubles dans l'alcool chaud, le benzène et l'éther, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther de pétrole. Le rendement est de 15-16 grammes. La cyclohexyl-désoxybenzoïne ne se combine ni à la semicarbazone ni à l'hydroxylamine.

Analyse. — Subst., 0gr,1502 ; CO^2, 0gr,4759 ; H^2O, 0gr,1089. — Calculé pour $C^{20}H^{22}O$: C 0/0, 86,33; H 0/0, 7,91. — Trouvé : C 0/0, 86,41 ; H 0/0, 8,11.

Déshydratation de la cyclohexylhydrobenzoïne.

Comme le mode opératoire employé par nous, ainsi que les résultats auxquels nous sommes arrivés sont sensiblement identiques à ceux décrits par M. Daniloff, nous ne donnerons pas les détails et nous nous contenterons d'en signaler les principaux résultats.

a) *Déshydratation par SO^4H^2 concentré.* — Comme nous l'avons déjà signalé dans la partie théorique, cette réaction donne exclusivement de la benzhydryl-cyclohexylcétone cristallisant en fines aiguilles P. F. 57-58°, et identique, à tous les points de vue, au produit synthétique décrit plus loin.

b) *Déshydratation par SO^4H^2 à 50 0/0 ou par l'acide oxalique cristallisé.* — Cette réaction conduit à un mélange de benzhydryl-cyclohexyl-cétone (P. F. 57-58°), de cyclohexyldésoxybenzoïne (P. F. 120-121°) et d'aldéhyde diphénylcyclohexylacétique (P. F. 124°). Ce dernier produit donne une oxime P. F. 161° et une semicarbazone P. F. 183°; sa constitution a été démontrée par Daniloff qui a réussi à le dédoubler par la potasse alcoolique en diphénylcyclohexylméthane $(C^6H^5)^2.CH.C^6H^{11}$, P. F. 58-59° et en acide formique et qui, de plus, a transformé son oxime en nitrile diphénylcyclohexylacétique $(C^6H^5)^2(C^6H^{11})C{-}CN$. P. F. 121°. Nos observations concordent parfaitement avec celles de M. Daniloff, de sorte que nous n'avons rien à ajouter au sujet de ce produit.

En ce qui concerne la benzhydrylcyclohexylcétone, M. Daniloff a établi sa constitution par dédoublement en diphénylméthane et en acide hexahydrobenzoïque. De notre côté, nous avons complété cette identification par la synthèse réalisée en condensant le bromure de magnésiumcyclohexyle avec l'aldéhyde diphénylacétique et en oxydant l'alcool secondaire formé :

$$(C^6H^5)^2CH{-}CHO + C^6H^{11}{-}Mg{-}Br = (C^6H^5)^2CH{-}CHOH{-}C^6H^{11}$$

Quant à la cyclohexyldésoxybenzoïne, M. Daniloff n'a pas réussi à en réaliser la synthèse et sa constitution n'a été déduite que par

voie d'exclusion. Nous avons, par contre, pu facilement effectuer cette synthèse, en faisant agir C^6H^{11}.Br sur la désoxybenzoïne en présence d'éthylate de sodium. L'insuccès de Daniloff provient probablement de l'emploi d'une quantité insuffisante de bromure de cyclohexyle. Les deux produits synthétiques se sont montrés tout à fait identiques aux produits formés dans la déshydratation du glycol.

Diphényl-2-2-cyclohexyl-1-éthanol-1. $(C^6H^5)^2CH.CHOH.C^6H^{11}$.

Dans une solution éthérée de bromure de magnésium-cyclohexyle, préparée avec 7gr,2 de Mg et 50 gr de $C^6H^{11}Br$, on laisse couler goutte à goutte 38 gr. de diphénylacétaldéhyde diluée de son volume d'éther. La réaction est assez vive. La solution reste claire au début; vers la fin il se forme un précipité gris. On chauffe le mélange 3-4 heures au bain-marie et on décompose par la glace et SO^4H^2 dilué. La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur SO^4Na^2, donne, par évaporation une masse cristalline, imprégnée d'huile. Après 24 heures, on essore les cristaux et on les sèche sur une plaque poreuse. Le produit brut fond à 90-92°. Le rendement est d'euviron 45 0/0 de la théorie. Par cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient de grosses tablettes brillantes, fusibles à 94-95°, très solubles dans le benzène, l'éther et l'alcool chaud.

Analyse. — Subst., 0gr,2038; CO^2 0gr,6422 et H^2O, 0gr,0159. — Calculé pour $C^{20}H^{24}O$: C 0/0, 85,71; H 0/0, 8,57 — Trouvé : C 0/0, 85,94; H 0/0, 8,72.

Diphényl-2-cyclohexyl-éthanone (Benzhydryl-cyclohexylcétone)

$(C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^{11}$.

On dissout 14 gr. de diphénylcyclohexyléthanol dans 150 cc. d'acide acétique, on ajoute 35 cc. de solution à 10 0/0 de CrO^3 dans l'acide acétique et on chauffe quelques minutes à légère ébullition. La coloration vire rapidement au vert. On verse dans 1 litre d'eau et on épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée à la soude diluée, puis à l'eau, est séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Il reste une huile jaune qui cristallise lentement. Pour purifier la cétone, on la fait cristalliser dans l'alcool tiède. Le produit se dépose lentement en fiues aiguilles très légères (P. F. 56-57°), très solubles dans le benzène et l'éther assez peu solubles dans l'alcool froid. Rendement : environ 50 0/0 de la théorie.

Analyse. — Subst., 0gr,2218; CO^2, 0gr,7019; H^2O 0gr,1603. — Calculé pour $C^{20}H^{22}O$: C 0/0, 86,33; H 0/0, 7,91. — Trouvé : C 0/0, 86,31; H 0/0, 8,08.

La *semicarbazone* se forme très lentement; après un contact prolongé avec un grand excès de semicarbazide, nous avons réussi à l'obtenir sous forme de petits cristaux peu solubles dans l'alcool chaud. P. F. 215-216°.

L'oxime, qui se forme également lentement, fond à 162-163°.

II. Triphénylbutanediol et triphénylpentanediol.

1.3.4-Triphénylbutanediol $(C^6H^5CH^2)(C^6H^5)COH.CHOH.C^6H^5$.

On introduit peu à peu 53 gr. de benzoïne pulvérisée dans une solution éthérée de $C^6H^5.CH^2.CH^2MgBr$ préparée avec 140 gr. de $C^6H^5.CH^2.CH^2.Br$ et 18 gr. de Mg (3 mol. de magnésien pour 1 mol. de benzoïne). Après avoir chauffé une heure au bain-marie on décompose par la glace pilée et SO^4H^2 dilué. Une partie du glycol formé se dépose sous forme d'une poudre blanche qu'on essore, qu'on lave à l'éther et qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud (env. 600 cc.). Par refroidissement, il se dépose 22 gr. de fines aiguilles incolores. P. F. 145-147°. Les solutions éthérées sont lavées à l'eau, séchées sur SO^4Na^2 et évaporées au bain-marie. Le résidu est recristallisé dans l'alcool chaud et donne encore 32 gr. de glycol. Les eaux-mères alcooliques donnent par évaporation partielle encore environ 15 gr. de produit moins pur. Le rendement en produit pur est donc de 54 gr. soit 71 0/0 de la théorie. Le glycol, recristallisé encore une fois dans l'alcool chaud, forme de fines aiguilles incolores P. F. 147-148°, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid, mais se dissolvant facilement dans le beuzène et le chloroforme. SO^4H^2 le dissout avec coloration rouge orangé.

Analyse. — Subst., 0gr,1861; CO^2, 0gr,5677; H^2O, 0gr,1195. — Trouvé : C 0/0, 83,20; H 0/0, 7,18. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O$: C 0/0, 83,02; H 0/0, 6.91.

Oxydation du glycol. — Pour nous assurer que le glycol que nous avons obtenu possède réellement la constitution que nous lu avons attribué, nous l'avons soumis à l'oxydation chromique. L'un de nous a montré (6) que la benzylhydrobenzoïne se dédouble dans ces conditions avec formation d'acide benzoïque et de désoxybenzoïne. L'homologue supérieur se comporte de la même manière et donne, à côté d'acide benzoïque, de la benzyl-acétophénone (1.3-diphénylpropanone-2) :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown \\ C^6H^5-CH^2-CH^2 \diagup \end{matrix} C(OH)-CHOH-C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5-CO \\ | \\ C^6H^5-CH^2-CH^2 \end{matrix} + C^6H^5-COOH$$

3gr,2 de glycol pur sont dissous dans 30 cc. d'acide acétique et additionnés de 16 cc. d'une solution à 10 0/0 de CrO^3 dans CH^3COOH. Le mélange s'échauffe assez fortement; on le porte à légère ébullition jusqu'au virage au vert franc (5 minutes environ) on ajoute encore 8 cc. de solution de CrO^3, on chauffe à ébullition et on verse dans 300 cc. d'eau. Le produit est épuisé deux fois à l'éther: les liquides éthérés sont lavés à la soude diluée, puis à l'eau, séchés sur SO^4Na^2 et évaporés au bain-marie. Il reste une huile presque incolore qui cristallise rapidement. Le produit séché sur une plaque poreuse et recristallisé dans l'alcool chaud, forme de belles paillettes nacrées. P. F. 72-73°. Un mélange avec de la ben-

(6) Orékhoff, *J. Soc. chim. russe*, 1922 t. 54, p. 312.

zylacétophénone pure fond à la même température. Rt 1gr,8 (= 85 0/0 de la théorie).

Les solutions alcalines, provenant du lavage des extraits éthérés, donnent par addition de SO^4H^2, de l'acide benzoïque. P. F. 120-121°.

Déshydratation du 1.3.4-triphénylbutanediol-3.4. Par SO^4H^2 concentré.

22 gr. de glycol finement pulvérisé sont introduits peu à peu et en agitant, dans 200 cc. de SO^4H^2 concentré, refroidi à 0°. Le glycol se colore en rouge orangé et se dissout partiellement; le reste se transforme en une masse résineuse. Après 2 heures de contact dans la glace, on verse dans 2 litres d'eau glacée et on reprend à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Il reste une huile qui cristallise rapidement. On triture avec un peu d'alcool et on essore. On obtient ainsi 14 gr. d'une poudre cristalline, légèrement jaune. En faisant cristalliser ce produit deux fois dans l'alcool chaud, dans lequel il est assez peu soluble, on obtient de petits cristaux blancs. P. F. 85-86°. Ce carbure se dissout facilement dans l'éther et le benzène, moins dans l'alcool et l'éther de pétrole. Il possède un caractère nettement non saturé et décolore une solution chloroformique de brome, ainsi qu'une solution acétonique de permanganate.

Analyse. — Subst., 0gr,2356; CO^2, 0gr,8063; H^2O, 0gr,1428. — Subst., 0gr,2194; CO^2, 0gr,7542; H^2O, 0gr,1251. — Trouvé : C 0/0, 93,34 et 93,75; H 0/0, 6,78 et 6,38. — Calculé pour $C^{22}H^{18}$: C 0/0, 93,62; H 0/0, 6,38.

Action de $C^6H^5CH^2CH^2MgBr$ sur l'aldéhyde diphénylacétique (1.1.4-triphénylbutanol-2.)

$(C^6H^5)^2CH.CHOH.CH^2.CH^2.C^6H^5$.

Cet alcool a été préparé en vue de la synthèse de la cétone correspondante $(C^6H^5)^2CH.CO.(CH^2)^2.C^6H^5$ dont nous avions besoin pour certains travaux en cours. Une solution éthérée de $C^6H^5CH^2$ CH^2MgBr, préparée avec 75 gr. de $C^6H^5CH^2CH^2Br$ et 9gr,6 de Mg, est additionnée goutte à goutte de 51 gr. d'aldéhyde diphénylacétique, dilué de son volume d'éther (1 1/2 mol. de magnésien pour 1 mol. d'aldéhyde). La réaction est très vive; le mélange se colore en rouge; vers la fin il devient subitement incolore et dépose un précipité gris. On chauffe une heure au bain-marie, on décompose de la manière usuelle et on soumet le produit huileux à un entraînement à la vapeur. Le résidu non entraînable est repris à l'éther, séché sur SO^4Na^2 et évaporé. Il reste une masse huileuse qui cristallise lentement. On sèche le produit sur des plaques poreuses et on fait cristalliser dans l'éther de pétrole chaud. L'alcool se dépose lentement sous forme d'une poudre cristalline blanche. P. F. 61-62°. Rendement : 37 gr. (soit 48 0/0 de la théorie).

1.4.5-Triphényl-pentane-diol-4.5.

$(C^6H^5CH^2CH^2CH^2)(C^6H^5)COH.CH(OH)C^6H^5$.

On prépare une solution éthérée de $C^6H^5(CH^2)^3MgBr$ en faisant agir 150 gr. de $C^6H^5(CH^2)^3Br$ sur 18 gr. de Mg et on y introduit peu

à peu 53 gr. de benzoïne pulvérisée (3 mol. de magnésien pour 1 mol. de benzoïne). La réaction est très vive et la benzoïne se dissout aussitôt. Après avoir chauffé une heure au bain-marie on décompose en versant sur de la glace pilée et en acidifiant avec SO^4H^2 dilué. La solution éthérée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2 et distillée au bain-marie. Il reste une huile épaisse qui cristallise rapidement. On triture le produit avec un peu d'éther de pétrole, on essore et on sèche. Le rendement en produit brut (P. F. 90-93°) est de 76 gr. (soit 90 0/0 de la théorie), mais la purification entraîne des pertes considérables, de sorte que le rendement final en produit pur ne dépasse guère 50 0/0. La purification du glycol se fait en le mettant en suspension dans 350 ccm. d'éther de pétrole léger bouillant, en ajoutant du benzène chaud jusqu'à dissolution (400 ccm. environ) et en filtrant la solution chaude. Le glycol se dépose par refroidissement en fines aiguilles enchevêtrées et très légères. Après deux cristallisations, son P. F. est de 100-101°. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, très peu soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,2091 ; CO^2, 0gr,6384 H^2O, 0gr,1360. — Trouvé : C 0/0, 83,27 ; H 0/0 7,28. — Calculé pour $C^{22}H^{22}O^2$: C 0/0, 83,13 ; H 0/0, 7,2[illegible].

L'oxydation du glycol, effectuée exactement comme dans le cas de l'homologue inférieur (3gr,3 de glycol dans 30 cc. de CH^3COOH avec 16 + 7 ccm. de CrO^3 à 10 0/0), nous a donné la *1-4.diphényl-butanone-1*. $C^6H^5COCH^2.CH^2CH^2C^6H^5$. Cette cétone, qui est facilement soluble dans les dissolvants usuels, cristallise dans l'éther de pétrole chaud en belles paillettes nacrées. P. F. 57-58°. Le rendement est de 75 0/0 de la théorie.

La déshydratation de ce glycol a conduit à des produits dont l'identificatiou est encore en cours d'étude.

III. Réduction de la benzoïne par divers organo-magnésiens.

Action du chlorure de magnésium-butyle tertiaire sur la benzoïne (formation d'hydrobenzoïne).

Une solution éthérée de $(CH^3)^3C.Mg.Cl$, préparée avec 24 gr. de Mg et 95 gr. de chlorure de butyle tertiaire, est additionnée peu à peu de 53 gr. de benzoïne pulvérisée (4 mol. de magnésien pour 1 mol. de benzoïne). Il se produit une réaction très vive avec fort dégagement de gaz. On laisse reposer 12 heures à froid et on décompose de la manière usuelle. Le résidu huileux obtenu cristallise rapidement par refroidissement. On le purifie par cristallisation, soit dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, soit dans l'eau bouillante et on obtient ainsi des aiguilles ou des paillettes incolores, P. F. 133-134°, identiques à l'*hydrobenzoïne* (un mélange avec de l'hydrobenzoïne pure fond à la même température). Le *dibenzoate*, préparé par action de C^6H^5COCl sur une solution du produit dans la pyridine, (7) fond à 217°, comme celui de

(7) Meerwein et Schmidt, *Lieb. Ann.*, 1925, t, **444**. p. 221.

l'hydrobenzoïne. Nous n'avons pas constaté de formation d'isohydrobenzoïne.

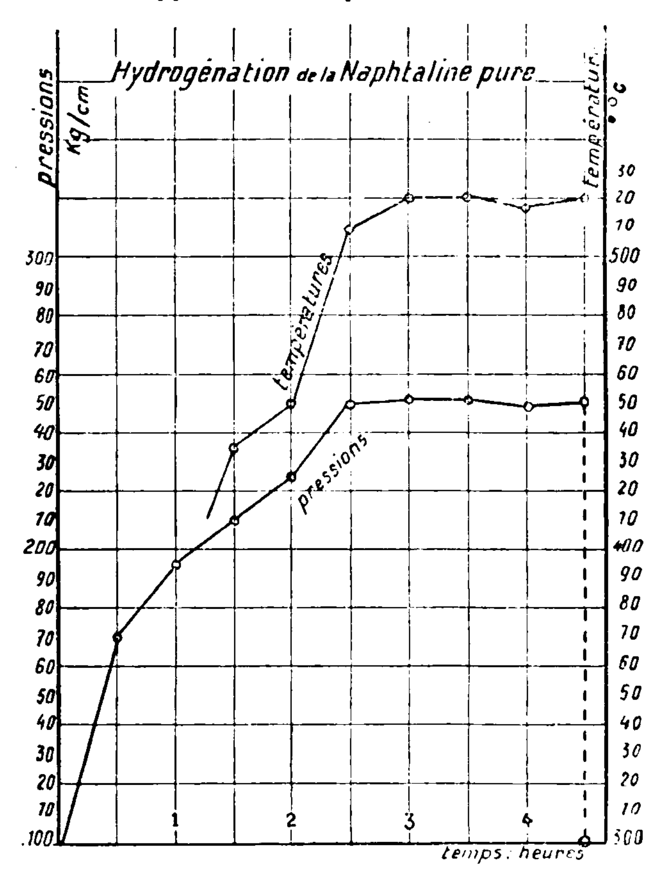
Le rendement en hydrobenzoïne pure est de 50-60 0/0 de la théorie de sorte que cette réaction se prête à la préparation rapide de petites quantités de ce glycol.

Avec le bromure de magnésium-butyle secondaire $(CH^3)(C^2H^5)CH.MgBr$ le résultat a été sensiblement le même.

N° 115. — L'hydrogénation de la naphtaline à haute température et sous pression élevée d'hydrogène en l'absence de catalyseurs. — Réponse à MM. Kling et Florentin; par MM. HUGEL et J. FRIESS.

(20.7.1927.)

Dans leur article sur l' « hydrogénation à haute température et sous pression élevée d'hydrogène, en présence de catalyseurs non hydrogénants. I. Application au naphtalène et à l'anthracène » (*Bull.*



Soc. chim., 1927, t. **41**, p. 864 et suivantes), MM. Kling et Florentin ont cru devoir attaquer nos résultats sur l'hydrogénation de la naphtaline sans catalyseurs *(Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 298).

MM. Kling et Florentin ont trouvé que la naphtaline commence à s'hydrogéner à 460°. Nous n'avons, au contraire, constaté aucune hydrogénation même à 520° et à la pression d'hydrogène de 250 kilogs.

Dans cette réponse que nous voulons courte, nous ne donnerons que le procès-verbal d'une de nos expériences établissant le fait incriminé.

Nous n'avons pas l'intention de prétendre que les faits décrits par les auteurs précités sont « coutrouvés », notre jugement n'étant nullement troublé par des idées préconçues. Nous constatons la discordance et démontrons par là que les phénomènes d'hydrogénation de la naphtaline sur lesquels MM. Kling et Florentin ont basé leur théorie, sont incomplets.

La naphtaline utilisée par nous était de la naphtaline chimiquement pure de Poulenc. Elle titre à peu près 97 0/0 en la substance $C^{10}H^8$.

Nous nous sommes servis d'une bombe Bergius de la maison Hofer à Mullheim (Ruhr) de la capacité de 3 litres. Nous en faisions usage la première fois pour ces essais. On a pris 250 gr. de naphtaline ; pour faciliter l'agitation on a encore introduit 6 boules d'acier de 80 cm³ de volume total. La bombe tournait à raison de 100 tours à la minute. L'hydrogène employé était de l'hydrogène électrolytique contenant un peu d'oxygène.

Voici (page 1185) les courbes établissant la marche de la température et de la pression.

Il n'y a pas eu d'absorption d'hydrogène. (Il est curieux de constater que dans l'article de MM. Kling et Florentin il n'y a aucune indication de ce genre).

La naphtaline n'avait pas changé de propriétés : constaté, par exemple, par le point de fusion.

(École Nationale Supérieure du Pétrole et des Combustibles liquides.)

N° 116. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes (II); par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(30.5.1927.)

Au cours de notre étude sur la fonction aminoxyde, nous avons été amenés à préparer quelques nouveaux N-oxydes d'alcaloïdes, que nous décrirons ici brièvement.

N-oxyde de méthylgranatoline

```
CH²——CH——CH²
|      |      |
CH²   N=O   CHOH
|      |\CH³  |
CH²——CH——CH²
```

La méthylgranatoline, obtenue par réduction de la pseudopelletiérine, à l'aide de Na et d'alcool absolu bouillant, est traitée à froid par son poids de H^2O^2 à 30 0/0. Le mélange est abandonné pendant plusieurs jours dans un endroit frais.

Lorsque l'alcalinité a complètement disparu, on évapore la solution dans le vide sur l'acide sulfurique et le résidu est lavé à l'éther chaud à plusieurs reprises afin d'éliminer la base non attaquée. L'oxyde formé, presque insoluble dans l'éther, est repris dans le chloroforme ; cette solution chloroformique est agitée avec quelques gouttes de SO^4H^2 dilué pour éliminer les dernières traces de méthylgranatoline non transformée.

Après distillation du chloroforme le N-oxyde se dépose sous forme de masse pâteuse.

On le recristallise dans un mélange d'acétone sec et d'éther anhydre.

Cristaux blancs, fondant à 218°, excessivement solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans l'éther et le chloroforme, presque insolubles dans l'éther de pétrole.

L'analyse confirme la formule $C^9H^{17}O^2N$ (trouvé : N, 8,20 0/0 ; calculé : 8,24 0/0).

De réaction neutre au tournesol, alcaline à l'hélianthine, cet N-oxyde de méthylgranatoline donne un chlorhydrate $C^9H^{17}O^2NHCl$, peu soluble dans l'acétone, et qui cristallise dans un mélange d'alcool et d'acétone. Il fond à 210°.

Un dosage de chlore pratiqué sur ce chlorhydrate a donné : Cl, 17,21 0/0 (calculé : 17,18 0/0).

Le picrate $C^9H^{17}O^2NC^6H^2(OH)(NO^2)^3$, est peu soluble dans l'eau d'où il cristallise facilement en aiguilles fondant à 254°.

Par réduction à l'aide de SO^2 ou d'hydrogène naissant, l'oxyde régénère la méthylgranatoline, fondant à 100°.

N-oxyde de tropinone

```
CH²——CH——CH²
|     |     |
|     |     |
|    N=O   CO
|     |\    |
|     | CH³ |
|     |     |
CH²——CH——CH²
```

Préparation de la tropinone. — La préparation de la tropinone par oxydation acétochromique de la tropine a été décrite par Willstaetter (1). On obtient, d'après cet auteur, d'excellents rendements, mais la description des couditious d'oxydation laisse quelque obscurité en ce qui concerne le temps de chauffe et la température à laquelle on amène finalement le mélange oxydant. Or ces conditions influent très notablement sur le rendement. En vue d'améliorer ce dernier, nous avons légèrement modifié le procédé et fixé les conditions optima.

(1) WILLSTAETTER, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 396.

L'un de nous a montré (2), en effet, que l'oxydation sulfochromique des alcools secondaires s'arrêtait presque complètement au stade cétone lorsqu'on opérait à la température de la glace fondante. En étudiant la courbe d'oxydation à 0° des alcools par un mélange sulfochromique de titre déterminé, on constate un palier après l'absorption d'un atome d'oxygène dans le cas des alcools secondaires; les alcools primaires dans les mêmes conditions absorbent d'emblée deux atomes d'oxygène, tandis que les alcools tertiaires ne sont que très faiblement attaqués.

Nous avons appliqué au tropanol (nous croyons préférable d'employer cette terminologie qui prête moins à confusion que celle de tropine) cette méthode générale: $7^{gr},15$ de cet alcool furent dissous dans 10 cc. de SO^4H^2 à 25 0/0. Nous ajoutâmes ensuite goutte à goutte, en refroidissant constamment, 78 cc. d'un mélange sulfochromique composé de 100 cc. de $Cr^2O^7K^2$ binormal et de $43^{cc},2$ de SO^4H^2 concentré.

Après addition des dernières gouttes du réactif oxydant, si l'on dose sur une prise d'essai de 1 cc. la quantité de bichromate restant, par la méthode iodométrique (addition de 1 cc. d'une solution de KI à 5 0/0 et titrage de l'iode déplacé par $S^2O^3Na^2$ $n/10$) on trouve qu'il y a eu absorption d'un atome d'oxygène.

On neutralise ensuite la solution par de la soude caustique, puis par CO^3K^2 anhydre et on extrait à plusieurs reprises la tropinone à l'éther, jusqu'à ce que ce solvant ne soit plus alcalin. Par évaporation de la solution éthérée, la tropinone cristallise. Rendement: 85 0/0.

Préparation du N-oxyde de tropinone. — La tropinone, dissoute dans un volume d'acétone, est additionnée de son poids de H^2O^2 à 30 0/0, et abandonnée dans une capsule plate pendant plusieurs jours. Après évaporation de la majeure partie de l'acétone, la solution aqueuse est évaporée à siccité dans le vide sous la cloche sulfurique. Le résidu lavé à l'éther à plusieurs reprises, est cristallisé dans l'acétone bouillant.

On obtient ainsi de magnifiques cristaux cubiques fondant à 98°.

Neutre au tournesol cet oxyde donne des sels bien cristallisés de réaction acide.

Le chlorhydrate fond à 193°, le picrate à 210°. Le chloraurate (F. 176-177°), peu soluble dans l'eau, l'est encore beaucoup moins dans l'alcool.

N-oxyde de scopoline

```
CH——CH——CH²
 \O
    \
      \
N=O   CH
 CH³
HOCH——CH——CH²
```

(2) Michel Polonovski, *C. R. Soc. biol.*, 1921, t. **86**, p. 853 et in thèse Carton, Lille, doctorat en pharmacie, 1924.

La scopoline est préparée par hydrolyse acide du chlorhydrate de scopolamine. On la dissout dans son poids d'acétone, et on l'additionne goutte à goutte de son poids d'eau oxygénée à 30 0/0 en refroidissant constamment par un courant d'eau extérieur. La réaction est très exothermique. On abandonne le tout en vase fermé pendant 24 heures, puis on laisse l'acétone s'évaporer à l'air libre pendant 2 jours; on termine dans le vide sur l'acide sulfurique. L'oxyde de scopoline se prend en masse : on le lave à l'acétone dans lequel il est très peu soluble; on obtient ainsi de magnifiques cristaux prismatiques, que l'on sèche sur l'acide sulfurique.

Ces prismes transparents sont très hygroscopiques à l'air. Tels quels, ils fondent entre 110 et 120°, et renferment à côté de deux molécules d'eau environ, une assez grande quantité de H^2O^2.

Ils se comportent tout à fait sur ce point comme l'oxyde de strychnine (3).

Ils décomposent l'iodure de potassium à froid, instantanément, en mettant de l'iode en liberté, et décolorent immédiatement le permanganate en libérant de l'oxygène gazeux.

0gr,050 d'oxyde de scopoline additionné de MnO^4K en milieu sulfurique dégagent 4cc,6 d'oxygène à 22° et 760 mm., soit 0gr,006 de O^2. Donc on a H^2O^2 : 0gr,0062, soit 12,4 0/0.

D'autre part 0gr,214 de cet oxyde de scopoline ont demandé pour devenir neutre à l'hélianthine 8cc,8 de HBr$n/10$, et ont donné, après évaporation 0gr,238 de bromhydrate sec., ce qui indique pour le produit initial une teneur d'environ 25 0/0 de $H^2O^2 + H^2O^2$.

Chauffé à 100° l'oxyde de scopoline ne perd que H^2O^2. On se trouve donc en présence d'un hydrate, particulièrement stable, dont la formule pourrait être représentée par le schéma :

$$C^8H^{13}O^2N\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}, 3/4(H^2O^2, H^2O)$$

Mais recristallisé plusieurs fois dans l'alcool, l'oxyde perd son eau oxygénée et se présente sous forme de grandes tablettes fondant vers 123° et se décomposant à 129°.

L'oxyde de scopoline est très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool, très peu dans l'acétone, presque insoluble dans l'éther. Basique à l'hélianthine il est neutre au tournesol, et donne des sels acides bien cristallisés.

Le chlorhydrate d'oxyde de scopoline $C^8H^{13}O^3NHCl$ est peu soluble dans l'acétone.

Il cristallise dans l'alcool et fond à 175°.

Le bromhydrate se comporte de même. Il fond en se décomposant à 180-181°.

0gr,222 de bromhydrate séché à 100° donnent 0gr,166 de AgBr [Br, 36,1 0/0. Calculé pour $C^8H^{13}O^3NHBr$: Br, 36,11 0/0].

Le picrate est peu soluble dans l'alcool. Il fond en se décomposant à 200°.

(3) Max et Michel POLONOVSKI, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1164.

L'oxyde de scopoline, comme tous les véritables N-oxydes, est réduit par SO^2 en régénérant la scopoline.

La réduction par Zn et HCl conduit également à la même base qu'on isole facilement.

N-oxyde d'émétine.

Lorsqu'on traite l'émétine base par H^2O^2 à 30 0/0 dans les mêmes conditions que les alcaloïdes précédents, on constate également une notable diminution de l'alcalinité, et on obtient finalement une masse vitreuse, dure, qu'on peut pulvériser, mais qui garde un aspect amorphe et dont nous n'avons réussi à obtenir jusqu'ici aucun sel cristallisé.

L'oxyde lui-même est très soluble dans l'eau. Sa réaction est neutre.

Cette poudre jaunâtre se ramollit vers 115°.

$\alpha_D = +41°,3$ ($c = 2,5$ 0/0 dans l'alcool à 95°).

Il redonne l'émétine par réduction par SO^2.

N° 117. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes. III. Action des anhydrides et chlorures d'acides organiques. Préparation des bases nor; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(31.5.1927.)

Nous avons établi au début de notre étude sur les aminoxydes des alcaloïdes (1) que les propriétés oxydantes des composés du type général $\begin{matrix} R \\ R'-N=O \\ R'' \end{matrix}$ se limitaient à celles des dérivés de l'hydroxylamine et ne comprenaient en particulier aucune action peroxydante. L'oxygène lié à l'azote est cependant doué d'une grande mobilité, dont le degré varie suivant la nature des radicaux unis à l'azote. Alors que certains aminoxydes perdent déjà une partie de leur oxygène par ébullition et même quelquefois par simple évaporation de leurs solutions au B.-M. (notamment le N-oxyde de diméthylaniline), d'autres comme les N-oxydes de strychnine ou de brucine ne cèdent leur oxygène que lorsqu'on chauffe au delà de 100° leurs solutions glycérinées. D'une façon générale les N-oxydes des bases hétérocycliques sont les plus stables et ne sont décomposées qu'à leur température de fusion.

A côté de cette simple libération d'oxygène moléculaire, on note souvent au cours de certaines réactions la transposition de cet O dans le noyau : soit uniquement migration (transformation de l'oxyde de diméthylaniline en *o*. et *p*-diméthylaminophénol (2), ou des oxydes des hexaalcoyltriaminotriphénylméthanes en leucobases phénoliques (3)) soit transposition avec ouverture du noyau hétéro-

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1147.

(2) BAMBERGER et LEYDEN, *D. ch. G.*, 1901, t. 37, p. 12.

(3) BAMBERGER, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3238.

cyclique comme dans le passage de la série génésérinique à la série oxésérinique (4) :

$$\underbrace{CH—N(\to O)—CH^3}_{\text{—R—}} \xrightarrow{CH^3I} \underbrace{CO \quad N(CH^3)(CH^3)}_{\text{—R—}} . I$$

Une transposition de ce type a été décrite par Pinner dans le cas de l'oxyde de nicotine (5), qui sous l'action de HCl à 140°, se transforme en pseudonicotinoxyde :

$$C_5H_4N—HC(CH^2—CH^2—H^2C)\,N{<}^{CH^3}_{O} \rightarrow C_5H_4N—HC(CH^2—CH^2—CHOH)\,NCH^3$$

tandis que Haworth et Perkin (6) ont utilisé une migration du premier genre pour passer des oxydes des anhydrodihydrocryptopine et anhydrodihydroprotopine à la cryptopine et à la protopine elles-mêmes :

CH — CH — CH² — N(O)(CH³) — CH² — CH² → CH² — CO — CH² — N(CH³) — CH² — CH²

Nous nous sommes demandé si, dans certains cas, cette transposition de l'oxygène ne pouvait plutôt provoquer la rupture d'une chaîne latérale à l'azote, d'un méthyle par exemple, et conduire ainsi à une base secondaire déméthylée, suivant le schéma :

$$R{<}N{<}^{CH^3}_{O} \rightarrow R{<}NH + HCHO$$

Cette réaction, nous l'avons réalisée en nous adressant aux anhydrides d'acides organiques, dont le rôle dans les transpositions moléculaires est bien connu. L'anhydride acétique, par exemple, agissant sur le N-oxyde d'une base hétérocyclique tertiaire méthylée provoque la migration de l'oxygène sur le groupe méthyle, qui brûle sous forme d'aldéhyde formique, en même temps que l'acé-

(4) Max et Michel Polonovski, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37** et p. 744 *C. R.*, 1926, t. **180**, p. 1276.
(5) Pinner, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 2777.
(6) *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 1769.

tyle se fixe sur la base secondaire formée :

$$\underset{|}{\overset{|}{N}}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH^3}{\diagdown O} \xrightarrow{(CH^3CO)^2O} \underset{|}{\overset{|}{N}}\text{-COCH}^3 + HCHO + CH^3CO^2H$$

Cette méthode, susceptible de grande généralisation, nous a paru d'autant plus intéressante que l'obtention des bases *nor* à partir des bases tertiaires N-alcoylées est presque toujours d'une réalisation difficile, surtout lorsqu'il s'agit d'alcaloïdes naturels dont la structure est assez vulnérable. Plusieurs procédés ont été préconisés. Le plus ancien, celui de Ladenburg, consiste dans la distillation sèche du chlorhydrate de la base tertiaire (7). Il est évident que cette réaction n'est applicable qu'aux bases très stables et qui résistent à de hautes températures. L'action de HI bouillant mène parfois au même but : elle est d'une application tout à fait générale quant à l'arrachement du méthyle (méthode de dosage de Herzig-Meyer) mais la base secondaire résultante est le plus souvent altérée. La formation d'une base secondaire par action du BrCy, décrite par Braun (8) n'est pas générale, puisque ce réactif provoque le plus fréquemment l'ouverture du noyau hétérocyclique.

L'emploi de l'azodicarbonate d'éthyle (Diels) (9) peut dans certains cas être d'un excellent secours pour la déméthylation des bases tertiaires; de réalisation cependant assez délicate, cette réaction n'a été que rarement utilisée. La méthode actuellement la plus employée pour la préparation des bases *nor* est l'oxydation ménagée du groupe méthyle par le permanganate de potasse. Elle donne souvent de très bons rendements en base secondaire, lorsque l'alcaloïde en question ne contient pas d'autre groupement facilement oxydable.

Rappelons enfin la méthode de N-déméthylation de Willstätter et Iglauer (10) qui, par certains côtés, semblerait rappeler le schéma que nous avons réalisé.

Willstätter, en faisant agir l'acide hypochloreux sur les amines tertiaires obtient en effet directement le dérivé chloré de l'amine secondaire, avec oxydation concomitante du CH^3. L'interprétation de ce processus touche de près à la constitution des aminoxydes et nécessite donc de notre part une étude plus complète. Pour expliquer cette réaction Willstätter suppose en effet la formation intermédiaire d'un composé d'addition :

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{R\diagdown}{R'\diagup}NCH^3 + ClOH \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R\diagdown}{R'\diagup}N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-OH}{\diagdown CH^3}} \rightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{R\diagdown}{R'\diagup}N\text{-}Cl + CH^3OH$$

Il remarque que la formule du corps intermédiaire est celle du chlorhydrate d'aminoxyde, qui, cependant, se comporte tout différemment, étant doué d'une grande stabilité et ne se décomposant

(7) *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 1647.
(8) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 1438.
(9) *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 3021; 1914, t. 47, p. 2043.
(10) *D. ch. G.*, 1910, t. 33, p. 1636.

pas en dérivé chloré. Pour rendre compte de cette différence, cet auteur suppose ou bien que l'action oxydante de l'excès de ClOH pourrait provoquer la rupture du chlorhydrate de l'aminoxyde tertiaire et le départ d'alcool méthylique, ou bien, hypothèse qui lui semble plus séduisante, qu'il y a lieu d'abandonner la formule classique des sels d'aminoxydes :

$$\begin{matrix} R \\ R'{-}N\ O \\ R'' \end{matrix} + XH \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R'{-}N \\ R'' \end{matrix}\begin{matrix} OH \\ \\ X \end{matrix}$$

et d'adopter une formule oxonium :

$$\begin{matrix} R \\ R'{-}N\ O \\ R'' \end{matrix}\begin{matrix} X \\ \\ H \end{matrix}$$

qui rendrait mieux compte, pour ce savant, de toutes les propriétés de ces sels acides.

Nous avons tout d'abord vérifié sur les chlorhydrates de plusieurs aminoxydes (N-oxydes d'hyoscyamine, d'atropine, etc.) que l'acide hypochloreux était sans action sur eux dans les mêmes conditions d'expérience où Willstätter se plaçait pour transformer les amines tertiaires en bases secondaires chlorées, et, par suite, qu'il fallait rejeter sa première hypothèse. Restait la seconde, à savoir une différence de formule de constitution entre le chlorhydrate de l'aminoxyde et le composé intermédiaire de Willstätter. C'est l'hypothèse que nous adoptons, mais nous croyons que cette différence résulte plutôt d'une modification à apporter au schéma de ce composé d'addition. En effet, si nous examinons de plus près l'argumentation de Willstätter, nous voyons qu'il est plus rationnel de considérer ce corps comme un hypochlorite d'amine tertiaire ;

$$\begin{matrix} R \\ \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\begin{matrix} H \\ -OCl \\ CH^3 \end{matrix} \quad \text{(I)} \qquad \text{que comme un chlorhydrate :} \qquad \begin{matrix} R \\ \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\begin{matrix} Cl \\ -OH \\ CH^3 \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

La formule I rend mieux compte de l'action oxydante du groupement OCl sur le méthyle à l'azote et de la formation de la base secondaire chlorée. Rien ne nécessite donc plus d'abandonner le schéma II pour le chlorhydrate d'oxyde d'amine tertiaire, aussi longtemps qu'aucune autre raison ne militera en faveur d'une représentation différente. Il a d'ailleurs l'avantage, comme nous l'avons montré dans notre dernière note, de rendre compte du caractère amphotère de l'hydrate lui-même :

$$\begin{matrix} R \\ \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\begin{matrix} OH \\ -OH \\ R'' \end{matrix}$$

La méthode de déméthylation que nous avons élaborée présente une grande analogie dans son mécanisme intime avec le dernier schéma que nous venons de proposer pour la réaction de Willstätter.

En effet, alors que l'oxydation du groupe CH^3 est réalisée dans cette réaction par le radical OCl lié à l'azote, elle l'est dans notre cas par le complexe $O(OCOCH^3)$ également lié au même azote :

$$\frac{R}{R'}{>}N\text{-}CH^3 + ClOH \rightarrow \frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{H}_{CH^3}{-}OCl \rightarrow \frac{R}{R'}{>}NCl + CH^3OH$$

$$\frac{R}{R'}{>}N\text{-}CH^3 + H^2O^2 \rightarrow \frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{O}_{CH^3} \xrightarrow{(CH^3CO)^2O} \frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{COCH^3}_{CH^3}{-}OOCOCH^3$$

$$\rightarrow \frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{COCH^3}_{OCH^3}{-}OCOCH^3 \rightarrow \frac{R}{R'}{>}NCOCH^3 + HCHO + CH^3CO^2H$$

En somme tout se passe comme si l'aminoxyde se transposait en un éther d'hydroxylamine :

$$\frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{O}_{CH^3} \rightarrow \frac{R}{R'}{>}N\text{-}OCH^3$$

qu'une oxydation interne transformerait en base secondaire $\frac{R}{R'}{>}NH + HCHO$. L'anhydride acétique acétylerait en dernier lieu cette base déméthylée (*).

Aussi constatons-nous toujours la présence de formol dans les produits de la réaction. Mais la majeure partie de cette aldéhyde se trouve secondairement transformée au contact de l'anhydride acétique en excès en CH^3OH, HCO^2H, en formiate et acétate de méthyle, ainsi qu'en diacétate de méthylène.

Nous avons étudié tout spécialement cette méthode dans le cas des alcaloïdes tertiaires méthylés, mais elle est d'une application plus générale et doit s'étendre à tous les N-alcoyles. Nous l'avons notamment vérifié sur le N-oxyde de N-benzylpipéridine (11).

A défaut d'anhydride, on peut utiliser le chlorure d'acide en présence de son sel alcalin anhydre. Les chlorures d'acides, seuls,

(*) Dans l'hypothèse d'une formule oxonium pour les sels d'aminoxydes, on écrirait :

$$\frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{O{<}^{COCH^3}_{OCOCH^3}}_{CH^3}$$

qui, à la suite d'une transposition du genre de celle de Beckmann donnerait :

$\frac{R}{R'}{>}N{\lessgtr}^{O{<}^{CH^3}_{OCOCH^3}}_{COCH^3}$ qui se scinderait enfin en $\frac{R}{R'}{>}N\text{-}COCH^3$, HCHO et CH^3CO^2H

(11) Au cours de cette recherche nous avons constaté que le N-oxyde de N-benzylpipéridine, décrit par AUERBACH et WOLLFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 32, p. 2517) comme fondant à 148°, fondait en réalité à 177°.

mènent également à la même réaction mais les rendements sont alors très inférieurs ; il en est de même si l'on fait agir l'anhydride d'acide sur le chlorhydrate de l'aminoxyde, sans avoir soin de neutraliser au préalable, par addition d'acétate de soude anhydre, l'acidité de ce dernier. Une grande partie de l'aminoxyde reste alors inattaquée.

La réaction des anhydrides sur les aminoxydes est toujours très exothermique, et s'accompagne souvent d'un dégagement brutal de chaleur, qui pourrait aller, pour des composés facilement oxydables, jusqu'à la goudronisation complète du produit : aussi faut-il, le plus souvent, prendre la précaution de la modérer par un refroidissement extérieur. La réaction commence déjà à froid, au simple contact des réactifs ; elle est complète à la température du B.-M. Lorsque l'amine tertiaire, dont on parle, ne contient aucun groupement susceptible de réagir avec l'anhydride d'acide, l'aminoxyde est directement transformé en N-acylé de la base *nor* correspondante. Mais quand elle possède des groupements acylables, alcooliques, phénoliques, aminés, ou autres, on obtient d'emblée un dérivé polyacylé, dont la saponification ultérieure conduira finalement à la base *nor*, en passant par des composés de degrés d'acylation divers. Ainsi par exemple le N-oxyde d'atropine, traité par l'anhydride acétique donne d'abord un dérivé diacétylé, l'*o*-acétyltropate de N-acétylnortropanol. Une saponification ménagée de ce composé conduit en premier lieu à la N-acétylnoratropine, puis par hydrolyse du complexe éthéré au N-acétylnortropanol. Le dernier acétyle, enfin, plus solidement fixé à l'azote, ne cède qu'à une saponification plus énergique.

Il est bien évident que cette saponification, qui permet de passer du dérivé acylé à la base *nor*, scinde en même temps toutes les autres fonctions hydrolysables de la molécule et conduit uniquement aux bases *nor* déséthérifiées.

Dans l'exemple que nous venons de choisir la noratropine ne peut donc être obtenue directement par notre procédé, mais par éthérification secondaire du nortropanol.

La réaction est également gênée par une grande oxydabilité de la molécule, dans le cas de la méthylgranatonine, par exemple ; les rendements sont alors des plus médiocres.

Après avoir vérifié la généralité de la méthode sur différentes alcoylpipéridines et sur les dialcoylanilines, nous nous sommes attachés plus spécialement aux alcaloïdes naturels, et notre étude a porté jusqu'à présent sur les trois groupes suivants : 1° Alcaloïdes du groupe du tropane ; 2° alcaloïdes du granatane ; 3° nicotine.

L'application de la méthode aux alcaloïdes du groupe de la morphine et de l'ésérine, éminemment oxydables, présente quelques difficultés ; nous reviendrons spécialement sur ces dérivés dans une note ultérieure.

A. — *N-oxydes des alcaloïdes du groupe du tropane.*

Nous distinguerons dans ce groupe les alcaloïdes possédant une fonction éther-sel et une fonction alcool : hyoscyamine, atropine, scopolamine ;

une fonction éther-sel seule : apoatropine ;
une fonction alcoolique seule : tropanol ;
et enfin les bases ne présentant aucun groupement acylable : tropidine et tropinone.

Dans le cas de la tropidine l'acylation ne porte que sur la fonction aminoxyde :

$$\begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N{<}^{O}_{CH^3} & & CH \\ | \quad\ \ | & & \| \\ CH^2-CH & \text{———} & CH \end{array} \Longrightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N\text{-}COCH^3 & & CH \\ | \quad\ \ | & & \| \\ CH^2-CH & \text{———} & CH \end{array} \Longrightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & - & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad\ NH & & CH \\ | \quad\ \ | & & \| \\ CH^2-CH & - & CH \end{array}$$

Oxyde de tropidine. — N-Acétylnortropidine. — Nortropidine.

on obtient alors avec un excellent rendement l'*acétylnortropidine* $C^9H^{13}ON$, que la potasse alcoolique concentrée ou l'acide sulfurique à 20 0/0 saponifie en *nortropidine* $C^7H^{11}N$.

L'oxyde de tropinone, par contre, bien que dépourvu de groupement directement acylable ne forme que peu de dérivé N-acylé, la majeure partie de cette cétone donnant par condensation des matières colorantes rouges. L'hydrolyse de l'*acétylnortropanone* conduit, bien entendu, à la *nortropinone* :

$$\begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N{<}^{O}_{CH^3} & & CO \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N\text{-}COCH^3 & & CO \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & - & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad\ NH & & CO \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & - & CH^2 \end{array}$$

Oxyde de tropinone. — N-Acétylnortropinone. — Nortropinone.

Le tropanol ou tropine se comporte comme une alcamine, et son oxyde donne d'emblée un dérivé *nor* diacylé, à l'oxygène et à l'azote (R^t d'environ 60 0/0) :

$$\begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N{<}^{O}_{CH^3} & & CHOH \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N\text{-}COCH^3 & & CHOCOCH^3 \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \end{array} \rightarrow$$

Oxyde de tropanol. — Diacétylnortropanol.

$$\begin{array}{lcl} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad N\text{-}COCH^3 & & CHOH \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{lcl} CH^2-CH & = & CH^2 \\ | \quad\ \ | & & | \\ | \quad\ NH & & CHOH \\ | \quad\ \ | & & | \\ CH^2-CH & - & CH^2 \end{array}$$

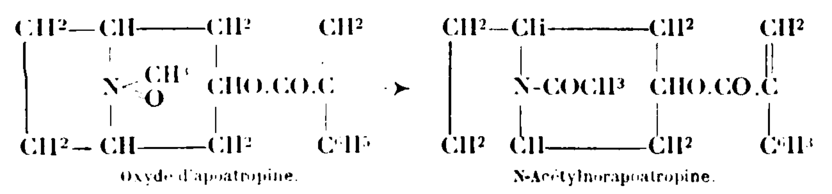
N-Acétylnortropanol. — Nortropanol

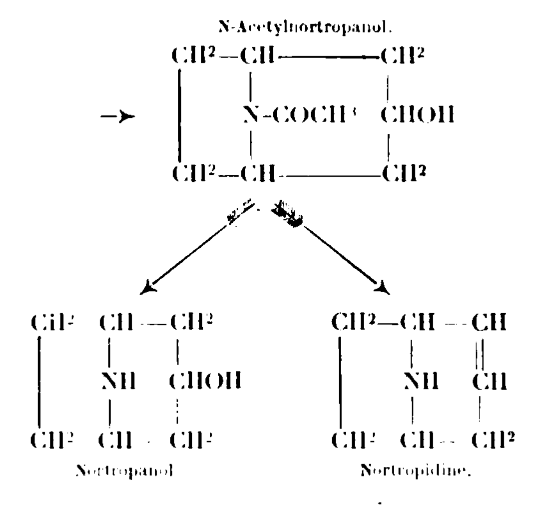
La saponification ménagée par la potasse alcoolique normale enlève le O-acétyle sans toucher au N-acétyle.

Un dosage volumétrique permet de déterminer très facilement la quantité d'acide saponifié.

Le dérivé N-acylé, soumis à une ébullition prolongée avec SO^4H^2 au dixième, donne finalement le *nortropanol*. Lorsque l'acide sulfurique est trop concentré, il déshydrate partiellement cet alcool secondaire et l'on obtient alors un mélange de *nortropidine* et de *nortropanol*.

L'*apoatropine* se comporte, dans le premier temps de la réaction, comme la tropidine, c'est-à-dire ne réagit avec l'anhydride que par sa fonction aminoxyde, et donne l'*acétylnorapoatropine*, avec un R^t de 80 0/0. Mais ce dernier ne conduit pas, par hydrolyse, à la norapoatropine l'acide atropique étant libéré dès le début de la saponification. On isole facilement le *N-acétylnortropanol*, identique à celui que nous avons obtenu précédemment. Il nous conduit naturellement à son tour au même nortropanol ou à la nortropidine :





L'oxyde d'hyoscyamine, et son racémique, l'oxyde d'atropine, qui réunissent dans leurs molécules les fonctions éthers et aminoxydes et renferment, en outre dans leur copule acide, un groupement alcool primaire, réagissent de façon plus complexe : le premier produit isolé au cours de l'acylation est un diacyle de la base secondaire (O-acyl-N-acylnorhyoscyamine et O-acyl-N-acylnoratropine). Il est curieux de remarquer que, contrairement à ce qui se passe pour les bases elles-mêmes, qui, au contact des anhydrides organiques, donnent exclusivement de l'apoatropine par

déshydratation de l'alcool, on n'obtient dans le cas des aminoxydes que très peu de N-acylnorapoatropine; en presque totalité l'alcool se trouve ici acylé :

$$\begin{array}{lllll} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 & CH^2OH & \\ \vert & \vert & \vert & \vert & \\ \vert & N \lessgtr^{CH^3}_{O} & CHO.CO. & CH & \rightarrow \\ \vert & \vert & \vert & \vert & \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 & C^6H^5 & \end{array}$$

Oxyde d'hyoscyamine.

$$\begin{array}{llll} CH^2-CH & \text{———} & CH^2 & CH^2OCOCH^3 \\ \vert & \vert & \vert & \vert \\ \vert & N\text{-}COCH^3 & CHO.CO. & CH \\ \vert & \vert & \vert & \vert \\ CH^2-CH & \text{———} & CH^2 & C^6H^5 \end{array}$$

Diacétylnorhyoscyamine.

Le dérivé de l'oxyde d'hyoscyamine possède encore le pouvoir rotatoire, qu'il ne perd que sous l'action de la soude, au contact de laquelle, il est à la fois saponifié et déshydraté, fournissant alors le même produit que l'oxyde d'apoatropine. Par contre, une saponification ménagée par HCl au tiers, à froid, enlève uniquement le O-acyle et conduit à la *N-acylnorhyoscyamine*, corps bien cristallin et déviant encore le plan de polarisation.

Dans le cas de l'oxyde d'atropine, on constate, au pouvoir rotatoire près, le même phénomène : le contact de la soude diluée transforme le composé diacylé en *N-acylnorapotropine*, tandis que HCl dilué donne un composé cristallisé, possédant encore une fonction alcoolique, la *N-acylnoratropine*.

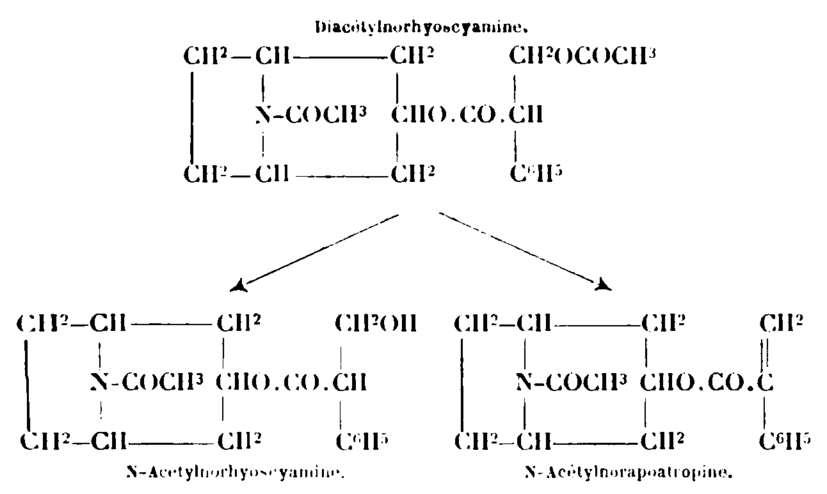
L'étude comparative de la saponification acide de la diacylnorhyoscyamine et de la diacylnoratropine révèle une grande différence dans la vitesse d'hydrolyse de ces deux composés. Tandis que la diacétylnoratropine, laissée 24 heures à froid avec HCl au tiers donne presque quantitativement la N-acétylnoratropine, la diacétylnorhyoscyamine ne fournit, dans les mêmes conditions, que très peu du dérivé cristallisé monoacétyté; la majeure partie reste inaltérée.

Par une saponification plus énergique (potasse alcoolique normale), toute la copule acide se trouve enlevée et on obtient l'acylnortropanol.

Si l'on chauffe ou prolonge la réaction pendant plusieurs jours en présence d'un acide plus concentré, on aboutit à une déshydratation et on obtient alors presque uniquement la N-acétylnorapoatropine (Voir le schéma ci-dessous).

La *scopolamine* se rattache étroitement aux alcaloïdes de la belladone et son N-oxyde se comporte à l'acylation de façon tout à fait analogue.

Il réagit avec l'anhydride acétique pour donner d'emblée un



dérivé diacétylé, à l'azote et à l'oxygène alcoolique, doué de pouvoir rotatoire :

$CH-CH-CH^2$ $\qquad CH^2OH$
$O<$ $\qquad N<^{CH^3}_{O}$ $\qquad CHO.CO.CH$ $\qquad \rightarrow$
$CH-CH-CH^2$ $\qquad C^6H^5$

Oxyde de scopolamine.

$CH-CH-CH^2$ $\qquad CH^2OCOCH^3$
$O<$ $\qquad N-COCH^3$ $\qquad CHO.CO.CH$ $\qquad \rightarrow$
$CH-CH-CH^2$ $\qquad C^6H^5$

Diacétylnorscopolamine.

$CH-CH-CH^2$ $\qquad CH^2OH$
$O<$ $\qquad N-COCH^3$ $\qquad CHO.CO.CH$
$CH-CH-CH^2$ $\qquad C^6H^5$

N-Acétylnorscopolamine.

Par saponification acide à froid, il donne la *N-acétylnorscopolamine*, déviant toujours le plan de polarisation. La potasse alcoolique libère d'abord l'acide tropique, fournissant la *N-acétylnorscopoline*, puis la norscopoline elle-même.

B. — *Oxydes des alcaloïdes du granatane.*

L'oxyde de pseudopelletiérine (*N-oxyde de N-méthylgranatonine*) se comporte comme l'oxyde de tropinone, dont il est l'homologue supérieur. On obtient à l'acylation, avec d'assez mauvais rende-

ments, la *l-acylgranatonine*, qui conduit par saponification à la granatonine :

```
CH2—CH———CH2         CH2—CH————CH2          CH2—CH—CH2
|    |      |         |    |       |          |    |   |
CH2  N<CH3  CO  ->   CH2  N-COCH3  CO  ->    CH2  NH  CO
       \O
|    |      |         |    |       |          |    |   |
CH2—CH———CH2         CH2—CH————CH2          CH2—CH—CH2
```

Oxyde de méthylgranatonine. N-Acétylgranatonine Granatonine.

L'oxyde de N-méthylgranatoline, par contre, donne dans d'excellentes conditions (comme son homologue inférieure l'oxyde de tropanol), un dérivé diacylé, que l'on hydrolyse graduellement en *N-acylgranatoline* et en *granatoline*. Une saponification finale par un acide sulfurique trop concentré conduit également ici à un dérivé déshydraté, la *granaténine* :

```
CH2—CH———CH2            CH2—CH————CH2
|    |      |            |    |       |
CH2  N<CH3  CHOH   ->   CH2  N-COCH3  CHOCOCH3  ->
       \O
|    |      |            |    |       |
CH2—CH———CH2            CH2—CH————CH2
```

Oxyde de méthylgranatoline. Diacétylgranatoline.

```
CH2—CH————CH2
|    |       |
CH2  N-COCH3  CHOH
|    |       |
CH2—CH2————CH2
```

N-Acétylgranatoline.

```
CH2—CH—CH              CH2—CH—CH2
|    |  ||              |    |   |
CH2  NH  CH    <—      CH2  NH  CHOH
|    |   |              |    |   |
CH2—CH—CH2             CH2—CH—CH2
```

Granaténine. Granatoline.

N-Oxyde de Nicotine.

Dans tous les cas étudiés jusqu'ici, l'azote basique était compris entre deux carbones tertiaires -CH-. Avant d'aborder l'étude des composés dans lesquels cet azote voisinera avec CH^2, nous avons envisagé le cas intermédiaire, réalisé par la nicotine, où l'azote tertiaire est encadré d'un CH ou d'un CH^2.

L'intérêt de cette réaction se doublait ici du fait que la nornicotine n'avait pas encore été décrite.

Bien que cet alcaloïde ne possède pas de groupement acylable,

son oxyde réagit très vivement avec les anhydrides organiques. On est conduit avec d'assez bons rendements au dérivé acylé et la *nornicotine* elle-même s'obtient facilement par la saponification de la *N-acylnornicotine*. Malheureusement cette base est liquide, comme la nicotine même, et ses sels sont difficilement cristallisables :

CH²—CH² | CH CH² N-CH³ O → CH²—CH² | CH CH² N-COCH³ → CH²—CH² | CH CH² NH

Oxyde de nicotine. Acétylnornicotine. Nornicotine.

Nous n'avons pu isoler à l'état cristallisé qu'un picrate et un chloraurate.

Nous n'avons envisagé jusqu'à présent que des aminoxydes de bases tertiaires hétérocycliques alcoylées. L'action des anhydrides d'acides sur les aminoxydes de bases tertiaires non alcoylées comme les oxydes des alcaloïdes du groupe des strychnées, du quinquina, de la berbérine et de l'émétine fera l'objet de la deuxième partie de cette étude.

Partie Expérimentale.

Le mode opératoire que nous avons suivi pour les acylations des aminoxydes comporte une partie commune à toutes ces préparations, que nous décrirons tout d'abord pour éviter de nous répéter dans chaque cas particulier. Nous prendrons comme type d'agent d'acylation l'anhydride acétique.

L'aminoxyde, aussi déshydraté que possible, est traité, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, par un excès d'anhydride acétique que l'on introduit petit à petit par un entonnoir à brome, en agitant constamment et en refroidissant extérieurement lorsque la réaction est par trop exothermique. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant quelques heures, et on termine la réaction au bain-marie pendant 3 à 4 heures. La solution se colore plus ou moins en brun. Si l'opération est conduite prudemment on ne doit constater aucun dégagement gazeux.

On détruit enfin l'excès d'anhydride acétique par addition d'alcool, puis d'eau, et on évapore à consistance sirupeuse. On ajoute un grand excès de CO^3K^2 et on extrait à plusieurs reprises par de l'éther bouillant. Ce dernier véhicule s'empare peu à peu de tous les produits acétylés et dissout en même temps une petite quantité de produits basiques qui se forment au cours de la réaction, ainsi que des traces d'oxyde non transformé.

Il reste toujours un précipité qui n'entre pas dans l'éther, et dont la quantité varie selon l'aminoxyde traité; il est composé de produits polymérisés solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther et le benzène, que nous n'avons pas étudiés spécialement.

La solution éthérée, de réaction légèrement alcaline, est d'abord

lavée avec de très petites quantités d'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction neutre de l'éther, puis avec quelques gouttes d'eau. Il est à éviter d'employer trop d'eau de lavage qui dissout une notable quantité des produits acétylés.

L'éther, séché sur CO^3K^2, est distillé. Le produit acétylé reste sous forme d'huile, quelquefois il se présente d'emblée cristallisé.

On peut souvent avec avantage remplacer l'éther par le benzène dans lequel tous les produits acétylés sont facilement solubles.

Acétylnortropidine $C^7H^{10}NCOCH^3$.

En traitant le N-oxyde de tropidine par son poids de $(CH^3CO)^2O$, on obtient, en suivant le mode opératoire précédemment décrit, l'acétylnortropidine sous forme d'une huile incolore, très soluble dans l'eau et de réaction neutre.

La saponification de ce produit, comme d'ailleurs de tous les N-acétylés, peut être réalisée soit par hydrolyse acide, soit par hydrolyse alcaline. On utilise dans ce dernier cas une solution très concentrée de potasse alcoolique. Pour l'hydrolyse acide on emploie l'acide sulfurique à 20 0/0, qui permet un dosage facile de l'acétyle libéré. On fait bouillir à reflux pendant quelques heures l'acétylnortropidine avec deux ou trois fois son poids d'acide, puis on distille l'acide acétique formé, en maintenant constante la concentration primitive de SO^4H^2 par addition d'eau distillée. Le distillat est recueilli dans une solution de soude normale et titré en retour. On trouve une quantité d'acide correspondante à une molécule de CH^3O^2H.

La solution sulfurique est alors sursaturée de CO^3K^2; il se sépare une couche huileuse qu'on extrait à l'éther. C'est la nortropidine $C^7H^{11}N$, que nous avons identifiée par son chlorhydrate, et son chloraurate fondant à 187°.

Analyse du chlorhydrate de nortropidine. — Substance, 0gr,146 AgCl, 0gr,140. Substance, 0gr,0217, NO^3Ag employé, 1cc,5 $n/10$. — Trouvé : Cl. 23.7 0/0 (I), 24,5 0/0 (II). — Calculé pour $C^7H^{11}NHCl$, Cl, 24.4 0/0.

Acétylnortropinone $C^7H^{10}ONCOCH^3$.

L'oxyde de tropinone réagit très vivement avec l'anhydride acétique ; il est nécessaire d'opérer ici à 0° et de conduire la réaction très lentement. Malgré toutes les précautions on obtient un très faible rendement ; la majeure partie se goudronne.

L'acétylnortropinone $C^7H^{10}ONCOCH^3$ est une huile, qui, saponifiée par l'acide sulfurique à 20 0/0 donne la nortropinone que nous avons caractérisée par son chlorhydrate (F. 201°) et son chloraurate, fondant à 168°.

O-N-Diacétylnortropanol $C^7H^{10}O(COCH^3)NCOCH^3$.

L'acétylation de l'oxyde de tropanol se produit presque sans échauffement et ne donne lieu qu'à une très faible goudronisation. On emploie de 2 à 3 parties de $(CH^3CO)^2O$ et on prolonge la chauffe

pendant 4 heures au bain-marie. Le produit final se présente également sous forme huileuse ; il est très soluble dans l'eau et répond à la formule $C^7H^{10}O(COCH^3)NCOCH^3$.

Saponifié par H^2SO^4 à 20 0/0, ce composé fournit deux molécules d'acide acétique et conduit directement au nortropanol. Mais par une hydrolyse partielle, qu'on réalise par la potasse alcoolique normale, on arrive à n'enlever qu'un acétyle et on obtient le N-acétylnortropanol.

N-Acétylnortropanol $C^7H^{11}ONCOCH^3$.

Il est facile de déterminer au cours de cette saponification alcaline, par la mesure de l'indice de saponification, la quantité d'acide acétique libéré : elle est exactement égale à une molécule.

2gr,360 de diacétyl-nortropanol, sont traités au bain-marie par 20 cc. de KOH alcoolique normale pendant 3 heures à reflux. L'alcalinité restante est exactement neutralisée, en présence de phénolphtaléine, par 9 cc. de SO^4H^2 normal, ce qui correspond à un poids moléculaire de 211 (calculé pour $C^{11}H^{16}O^3N$, P. M. = 210).

Pour isoler le dérivé monoacétylé, on ajoute les 10cc,1 de SO^4H^2 nécessaires à la neutralisation complète de la potasse alcoolique mise en œuvre, on évapore à siccité et on reprend le résidu par l'alcool absolu ou l'éther.

Après distillation du solvant il reste un produit cristallisé, blanc, fondant à 124°, répondant à la formule $C^9H^{15}O^2N$ (Az = 8,35 0/0; calculé 8,28 0/0).

Quoique neutre au tournesol l'acétylnortropanol forme des sels avec les acides forts ; ceux-ci sont très dissociables, et ce n'est qu'en présence d'un excès de HCl qu'on obtient par évaporation un chlorhydrate, peu soluble dans l'acétone, et qui fond à 162°.

Le N-acétylnortropanol peut conduire de deux façons différentes au nortropanol, soit par hydrolyse acide, soit par saponification alcaline en présence d'une potasse très concentrée. En employant ce dernier procédé on obtient uniquement la base désacétylée, qu'on extrait à plusieurs reprises par l'éther et qu'on purifie par la précipitation de son carbonate qui fond à 169°.

Nous avons complété l'identification de cette base par l'analyse de son chlorhydrate (F. 285°), par son chloraurate (F. 211°) et son chloroplatinate (F. 248°-249°).

Lorsqu'on saponifie en milieu sulfurique dilué on obtient le même nortropanol, mais dès que la concentration de l'acide sulfurique dépasse 20 0/0 on est conduit à un mélange de nortropanol et de nortropidine, que l'on sépare très aisément, par un entraînement à la vapeur d'eau, la nortropidine, très volatile, passe seule à la distillation.

N-Acétylnorapoatropine $C^{16}H^{18}O^2NCOCH^3$.

Lorsqu'on traite le N-oxyde d'apoatropine par deux parties d'anhydride acétique, la réaction se passe très normalement, sans grand échauffement. Dès qu'on a chassé l'excès d'anhydride et d'alcool le dérivé acétylé précipite par addition d'eau sous forme d'huile qui,

au bout de quelque temps, se prend en masse cristalline. On reprend cette masse par une grande quantité d'éther chaud, qu'on lave ensuite avec un peu d'eau acidulée. L'éther abandonne un produit bien cristallisé. Le rendement atteint ici 80 0/0.

Recristallisé dans l'acétone la N-acétylnorapoatropine fond à 113-114° : cristaux blancs, de réaction neutre, très peu solubles dans l'eau et les acides dilués, peu solubles dans l'éther froid, très solubles dans le benzène et l'alcool. Les acides moyennement concentrés la dissolvent et, après évaporation rapide, donnent des sels, peu solubles dans l'acétone.

Le chlorhydrate noircit vers 115° et fond à 140°. L'eau le dissocie complètement. (Trouvé : Cl = 10,5 0/0; calculé pour $C^{18}H^{21}O^{3}N.HCl$ Cl = 10,8 0/0).

0gr,95 d'acétylnorapoatropine saponifiés par 10 cc. de KOH alcoolique normale pendant 3 heures au bain-marie ont neutralisé 3cc,2 de cet alcali, ce qui correspond à une molécule d'acide atropique saponifié. Nous avons isolé, comme dans le cas précédent, l'acétylnortropanol fondant à 124°.

N-benzoylnorapoatropine $C^{16}H^{18}O^{2}NCOC^{6}H^{5}$.

Si l'on substitue l'anhydride benzoïque à l'anhydride acétique, ou, ce qui revient au même, si l'on emploie le chlorure de benzoyle en présence du benzoate de soude, on obtient la N-benzoylnorapoatropine, huile neutre qui, par saponification à l'aide de la potasse alcoolique normale conduit au N-benzoyltropanol (F. 125-126°), très peu soluble dans l'éther, déjà obtenu par Willstaetter par benzoylation du nortropanol. Nous l'avons également préparé en traitant le N-oxyde de tropanol par l'anhydride benzoïque et en saponifiant partiellement le dérivé dibenzoylé obtenu.

Diacétylnorhyoscyamine (*l*-O-acétyltropyl-N-acétylnortropanol

$C^{16}H^{19}O^{2}N(COCH^{3})O(COCH^{3})$

Pour préparer le dérivé acétylé de la norhyoscyamine, nous sommes partis de 10 gr. de chlorhydrate de N-oxyde d'hyoscyamine, que nous avons traité par 20 gr. d'anhydride acétique, en présence de 3 gr. d'acétate de soude anhydre. La réaction, très vive au début, doit être modérée par un refroidissement extérieur. On la termine, comme toujours, au bain-marie. On obtient environ 8 gr. d'huile neutre incristallisable. Quelquefois, cependant, en épuisant plusieurs fois cette huile à l'éther, on isole un petit résidu cristallin, fondant à 113-114°, et que nous avons identifié avec l'acétylnorapoatropine. Mais la presque totalité du produit de la réaction est un dérivé di-acétylé, soluble dans le benzène, insoluble dans l'eau, et doué, comme l'hyoscyamine elle-même, d'un pouvoir rotatoire lévogyre.

$\alpha_D = -30°$ ($c = 5$ 0/0 en solution alcoolique).

Une saponification, par KOH alcoolique normale au bain-marie, libère deux molécules d'acide, une molécule de $CH^{3}CO^{2}H$ et une d'acide tropique, et donne le N-acétylnortropanol. Mais si l'on

abandonne ce dérivé diacétylé pendant un ou deux jours à froid, avec de l'acide chlorhydrique au tiers, il se saponifie partiellement en ne perdant que son acétyle. Après neutralisation, on obtient, en petite quantité un produit cristallisé, fondant à 158° qui dévie encore le plan de polarisation, $\alpha_D = -15°$ ($c = 10/0$ en sol. alcoolique) et possède toujours sa fonction alcool primaire : c'est donc la N-acétylnorhyoscyamine, $C^{16}H^{20}O^3NCOCH^3$. Saponifié par la potasse normale, ce composé donne le N-acétylnortropanol, fondant à 124°.

La diacétylnorhyoscyamine, laissée à froid pendant peu de temps au contact de la lessive de soude, se transforme, en se solidifiant, en N-acétylnorapoatropine (F. 114°), dépourvue de pouvoir rotatoire.

Diacétylnoratropine (O-acétyltropyl-N-acétylnortropanol).
$C^{16}H^{19}O^2N(OCOCH^3)O(COCH^3)$

L'oxyde d'atropine donne lieu à des réactions en tous points analogues à celles que nous venons de décrire pour son stéréoisomère actif, l'oxyde d'hyoscyamine. Nous sommes partis ici également du chlorhydrate de l'aminoxyde que nous avons traité, en présence d'acétate de soude anhydre, par deux parties de $(CH^3CO)^2O$. Le dérivé diacétylé obtenu se présente aussi sous forme huileuse; il est dépourvu de pouvoir rotatoire. La saponification ménagée par l'acide chlorhydrique au tiers, à froid, conduit aussi à un composé bien cristallisé, fondant à 152-153°, moins soluble dans l'acétone que le dérivé correspondant de l'hyoscyamine, et répondant à la formule $C^{16}H^{20}O^3N(COCH^3)$.

Cette N-acétylnoratropine traitée à chaud par la potasse alcoolique normale donne le N-acétylnortropanol.

La diacétylnoratropine ainsi que la N-acétylnoratropine donnent, au contact de la lessive de soude a froid, la N-acétylnorapoatropine (F. 114°).

Diacétylnorscopolamine (*l*-N-acétyltropyl-N-acétyluorscopine).
$C^{16}H^{17}O^3N(COCH^3)O(COCH^3)$

5 gr. de bromhydrate d'oxyde de scopolamine sont traités comme d'habitude par 10 gr. d'anhydride acétique, en présence de 1gr,7 d'acétate de soude anhydre. La réaction est très vive, et la solution se colore fortement. Le produit final de l'acétylation est une huile peu soluble dans l'eau, douée de pouvoir rotatoire, libérant par ébullition avec de la potasse alcoolique normale une molécule de CH^3CO^2H et une molécule d'acide tropique $C^9H^{10}O^3$; c'est donc une diacétylnorscopolamine.

L'acide chlorhydrique au tiers, à froid, saponifie uniquement le O-acétyl et donne la :

N-acétylnorscopolamine $C^{16}H^{18}O^4N(COCH^3)$.

Ce composé est un produit cristallisé, blanc, fondant à 130°, doué de pouvoir rotatoire. $\alpha = -25°$ ($c = 3$ 0/0 en solution alcoolique).

Il donne des sels acides, très dissociables, notamment un chlorhydrate fondant à 205°.

Dosage de Cl. — 0gr,207 ont donné 0gr,0821 de AgCl ; Cl, 9.8 0/0. — Calculé : Cl, 9.9 0/0.

En saponifiant ce monoacétylé par la potasse alcoolique normale on est conduit à la N-acétylnorscopoline huile que nous n'avons pu faire cristalliser, peu soluble dans l'éther, et qui, par hydrolyse plus énergique (SO^4H^2 1/5) fournit la norscopoline (F. 205°) que nous avons identifiée par son chlorhydrate (F. 280°) et son chloraurate (F. 242°).

Diacétylgranatoline $C^8H^{13}N(COCH^3)O(COCH^3)$.

5 gr. d'oxyde de méthyl-granatoline sont traités par 12 gr. d'anhydride acétique à froid. La réaction est terminée au bain-marie. On extrait finalement, après alcalinisation, la diacétylgranatoline, par l'éther. On la recristallise dans l'éther de pétrole d'où elle se dépose en cristaux blancs (F. 80°).

Saponifiée par la potasse alcoolique normale elle donne la N-acétylgranatoline, corps bien cristallisé fondant à 120°.

Indice de saponification. — 0gr,136 de diacétylgranatoline ont neutralisé, après saponification, 0cc,60 de KOH normale. — Calculé pour $C^{12}H^{19}O^3N$, 0cc,60 de KOH *n*. Hydrolysée au contraire en milieu acide par SO^4H^2 à 20 0/0, elle libère deux molécules d'acide acétique. (Indice d'acétyle : 0gr,381 de diacétylgranatoline ; acide volatil neutralise 31cc,8 de soude normale. — Calculé pour $C^8H^{13}ON(COCH^3)^2$, 33 cc. de NaOH *n*.

N-acétylgranatoline $C^8H^{14}ON(COCH^3)$.

La N-acétylgranatoline cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fondant à 120°. Suivant qu'on la saponifie par la potasse concentrée ou l'acide sulfurique à 20 0/0 d'une part, par l'acide plus concentré d'autre part, on est amené à la *granatoline* elle-même ou à son dérivé de déshydratation, la *granaténine*. On les sépare, ici aussi, très aisément par leur différence de volatilité dans un courant de vapeur d'eau. Nous avons identifié ces deux bases secondaires par leurs chlorhydrates et leurs chloraurates.

N-acétylgranatonine $C^8H^{12}ON(COCH^3)$.

L'oxyde de pseudopelletiérine (N-méthylgranatonine) réagit très vivement avec l'anhydride acétique et une grande partie du produit final est goudronnée. On isole cependant une huile monoacétylée, la N-acétylgranatonine, qui par saponification par la potasse concentrée donne la granatonine, que nous avons identifiée par son carbonate (F. 128°).

N-acétylnornicotine $C^9H^{11}N^2(COCH^3)$.

L'oxyde de nicotine fut préparé selon les indications de Pinner et Wollfenstein (13); il est inutile de chercher à obtenir un produit bien cristallisé, ce qui est assez malaisé; il suffit, pour la réaction qui nous intéresse, de débarrasser l'oxyde de toute trace de nicotine et de le sécher à froid dans le vide, jusqu'à consistance pâteuse.

L'acétylation doit être menée très prudemment; c'est en effet une réaction très vive, et qui peut conduire à la goudronisation totale du produit. Aussi est-il indispensable de conduire l'opération très lentement et à une température voisine de 0°. On fait tomber goutte à goutte 20 gr. d'anhydride acétique par une ampoule à brome, dans sou poids d'oxyde de nicotine, refroidi extérieurement par un mélange réfrigérant. On agite constamment et on veille à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 5°. Le produit entre lentement en solution, sans se colorer. On termine par une nouvelle addition de 10 gr. de $(CH^3CO)^2$, et on abandonne le mélange à froid pendant quelques heures. La solution fonce un peu et se colore plus fortement encore lorsqu'on termine la réaction par deux heures de chauffe au bain-marie. On chasse ensuite l'excès d'anhydride et d'acide acétique suivant la technique ordinaire, et le résidu alcalinisé par CO^3K^2 est épuisé par du benzène bouillant.

La solution benzénique est agitée par de très petites quantités d'eau acidulée pour la débarrasser des traces de base qu'elle renferme ainsi que de l'oxyde non transformé.

Cette solution, séchée sur K^2CO^3, et distillée, abandonne, sous forme d'huile épaisse, presque incolore, d'odeur fraîche, éthérée, la N-acétylnornicotine, $C^9H^{11}N^2COCH^3$.

Sans tendance à la cristallisation, cette huile est très soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène et le chloroforme, moins soluble dans l'éther. Elle est douée de pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -13°,6$ ($c = 4,32$ 0/0 en solution benzénique), ce qui témoigne de l'intégrité du groupement asymétrique :

CH
N-COCH³

Neutre au tournesol, elle donne avec les acides des sels à réaction acide, très dissociables. Le picrate lui-même est huileux ainsi que le chloraurate.

Dans les mêmes conditions, l'anhydride benzoïque donne avec l'oxyde de nicotine un dérivé benzoylé, la benzoylnornicotine, sirop très épais, moins soluble dans l'eau que l'acétylnornicotine. Ces deux produits acylés conduisent par saponification à la même base secondaire la nornicotine ou *l*-β-pyridyl-α-pyrrolidine.

Lorsqu'on effectue l'hydrolyse par l'acide sulfurique moyennement concentré, on peut doser l'acide acétique mis en liberté qu'on

(13) *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 61.

recueille dans une solution de soude titrée. Mais la saponification est difficile et le produit s'altère beaucoup en présence de SO^4H^2.

Il est préférable de saponifier en milieu alcalin en chauffant l'acétylnornicotine à reflux pendant 15 heures avec de la potasse alcoolique concentrée (4 fois normale). On chasse l'alcool, on ajoute un peu d'eau et on épuise la base secondaire par l'éther chaud jusqu'à cessation d'alcalinité. Il reste toujours un résidu brun insoluble dans ce solvant, L'éther, séché sur CO^3K^2, est strictement neutralisé par HCl*n*. La solution aqueuse, neutre (il est bon de la laisser très légèrement alcaline), contient le chlorhydrate de *nornicotine* et un peu d'acétylnornicotine entraîné. On l'évapore à siccité, et on épuise le résidu au benzène bouillant. Ce dernier s'empare du dérivé acétylé. On décompose enfin le chlorhydrate par CO^3Na^2 et on extrait la base à l'éther.

Cette base distille dans le vide (sous 30 mm. de pression) sans décomposition et passe entre 150 et 155°.

Pour l'avoir tout à fait pure on peut passer par son chloraurate. On procède par précipitation fractionnée du chlorhydrate par $AuCl^3$. On rejette les premières portions du précipité brun amorphe et on ne conserve que le précipité pulvérulent jaune clair, qui fond dans son eau de cristallisation vers 140°. Il est assez soluble dans l'alcool chaud d'où on peut l'obtenir cristallisé en houppettes jaunes, fondant vers 210-212°, en se décomposant..

Nous avons analysé le chloraurate jaune, pulvérulent, séché d'abord sur l'acide sulfurique, puis, à 120°, à poids constant.

0gr,195 de substance ont donné 0gr,95 (Au = 48,7 0/0. — Calculé pour $C^9H^{12}N^2$ (2HCl, 2 $AuCl^3$) Au = 47.7 0/0).

Pour passer de ce chloraurate au chlorhydrate, on le délaye dans l'eau et on fait passer à chaud un courant de H^2S. Le chlorhydrate reste en solution. Par évaporation, il s'altère partiellement et s'oxyde à l'air. On n'obtient ainsi qu'une masse vernissée, qui, séchée à 120°, devient pulvérulente, mais n'offre aucune garantie de pureté. Les analyses accusent toujours une assez grande déficience en HCl, par perte d'acide à la température de séchage.

En décomposant la solution chlorhydrique par un alcali, on obtient la nornicotine qu'on extrait à l'éther.

La base fraîchement distillée est incolore, mais, au contact de l'air, elle brunit et se résinifie rapidement. Elle est douée de pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -20°$ ($c = 3,8$ 0/0 dans l'alcool méthylique).

En solution alcoolique cette base donne avec l'acide picrique un précipité pulvérulent, abondant, qu'on purifie par plusieurs lavages à l'alcool. Séché dans le vide sulfurique, il se présente sous forme de poudre amorphe, fondant à 135° ; mais dès qu'on cherche à le recristalliser dans l'alcool, il se ramollit et redevient amorphe par refroidissement.

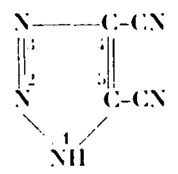
Traitée par le nitrite de soude, en milieu légèrement acétique, la nornicotine donne un dérivé nitrosé, qu'on extrait au bout de quelques heures par l'éther. Ce nitroso est une huile neutre, très soluble dans l'eau.

Avec l'isocyanate de phényle, la base secondaire donne une urée également huileuse.

N° 118. — Sur le dicyano-triazol; par J. A. FIALKOFF.

(20.4.1927.)

§ 1. — Le dicyanotriazol a été obtenu par M. Grichkewitch-Trokhimowsky (1) sous forme de deux modifications, dont l'une est incolore, l'autre colorée en jaune. Le *dicyanotriazol jaune* s'obtient par action de HNO^2 sur HCN polymère. On lui a attribué la constitution d'un *dicyano-4.5-triazol-1.2.3* :

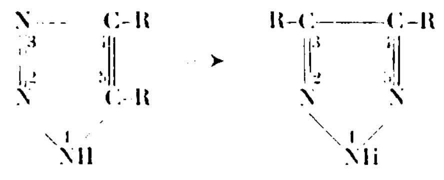


Le dicyanotriazol *incolore* s'obtient par chauffage et sublimation de la modification jaune. Les deux corps possèdent la même formule brute C^4HN^5 et les mêmes propriétés : P. F. 145-150° (décomp.) et réaction acide de la solution aqueuse.

Leurs éthers méthyliques, obtenus par l'action du diazométhane en solution éthérée à 0°, possèdent le même P. F. de 57°,5-58°,5.

Comme ces données n'étaient évidemment pas suffisantes pour trancher la question de savoir s'il s'agissait d'une isomérie des deux corps, M. Grichkewitch-Trokhimowsky m'a proposé de les étudier de plus près.

Les phénomènes d'isomérisation sont très fréquents dans la série des triazols (2); c'est ainsi qu'on observe la transformation réversible des diazoïques acycliques colorés en triazols incolores (3). De même les 1.2.3-triazols se transforment souvent en 1.2.5-triazols (4) :



Pour éviter la possibilité de telles isomérisations, nous nous sommes adressés aux procédés physico-chimiques et en particulier aux mesures de conductibilité électrique. Il s'agissait, évidemment, avant tout, de préparer les produits en question à l'état le plus pur possible.

§ 2. — Le *dicyano-triazol* a été préparé par la méthode de Grich-

(1) *Bull. Sortovodno Semenovo Oupravlenia Sacharotresta*, 1923, N.S., Kieff; *J. Soc. ch. Russe*, 1924 t. 55, p. 548; *Bl. Soc. ch.*, 1924, t. 3, p. 366.

(2) DIMROTH, *Lieb. Ann.*, t. 264, p. 183-206; t. 325, p. 1; PELLIZARI, *C. R.*, 1902, t. 1, p. 426.

(3) DIMROTH, *Lieb. Ann.*, t. 373, p. 336.

(4) DIMROTH, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1029-1038.

kewitch-Trokhimowsky, à partir du polymère de l'acide cyanhydrique.

La polymérisation de HCN a été réalisée en chauffant cet acide avec 5 0/0 de son poids d'ammoniaque à 10 0/0, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le chauffage a duré pendant 4 jours (6-7 heures par jour) à la lumière solaire. Le produit de polymérisation est retiré du produit brut par épuisement à l'éther au Soxhlet. Rendement 8 à 9 0/0 (5).

Le polymère forme des cristaux incolores, brunissant rapidement à la lumière. P. F. 182°. Ce produit possédait exactement les mêmes propriétés que $(HCN)^4$ décrit par Bedel (6).

Le *dicyano-triazol* s'obtient par diazotation du corps ci-dessus, d'après le schéma :

$$(HCN)^4 + NO^2H \rightarrow C^4HN^5 + 2H^2O$$

Il forme de gros cristaux jaunes, tricliniques, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Le rendement est de 93-94 0/0.

Le titrage du dicyano-triazol par $n/10$ NaOH a donné 118,9, 119,2 et 119,3 (moyenne 119,13). Calc. pour C^4HN^5 : 119,048.

Une fois, en faisant cristalliser le dicyanotriazol dans une quantité assez grande d'eau, contenant des traces de HCl et avec une ébullition prolongée, une partie du produit a été saponifiée avec formation de l'acide *cyano-triazolcarbonique* $C^2HN^3(CN)(COOH)$, déjà décrit par M. Grichkewitch-Trokhimowsky. P. F. 214-215°. Le titrage de cet acide par NaOH $n/10$ a donné 138,5 et 138,4. Calc. 138,45.

La *modification incolore du dicyanotriazol* a été obtenue en soumettant la forme jaune ci-dessus, à une sublimation sous 20-30 mm. dans un faible courant d'air. Le dicyanotriazol jaune est placé dans un large tube en verre, chauffé dans les vapeurs du xylène bouillant (env. 140°). Le produit sublimé se dépose sur les parties froides du tube, sous forme de cristaux monocliniques, transparents et incolores. Le rendement est d'env. 70 0/0. Il reste dans le tube un résidu brun clair.

Au point de vue qualitatif, le dicyanotriazol incolore est tout à fait identique au dicyanotriazol jaune.

Le titrage par NaOH $n/10$ a donné, en moyenne, l'équivalent de 119,08.

Le résidu de la sublimation a donné, dans l'un des essais, par épuisement à l'eau, une faible quantité de cristaux incolores, ayant le P. F. 145-150° du dicyanotriazol.

La modification incolore cristallise dans l'eau sans subir aucun changement (7).

(5) Les auteurs précédents (GRICHKEWITCH-TROKHIMOWSKY, *loc. cit.* et WIPPERMANN, *D. ch. G.*, t. 7, p. 767), en extrayant par l'éther, n'ont obtenu qu'un rendement de 3 0/0.

(6) BEDEL, *Bl. Soc. ch.*, 1924, t. 1, p. 339.

(7) Au cours de son premier travail, M. GRICHKEWITCH-TROKHIMOWSKY a obtenu, à partir de la solution aqueuse du dicyanotriazol incolore, des cristaux jaunes. Dans un autre essai, les gros cristaux déposés

En neutralisant les solutions aqueuses des deux dicyanotriazols par NaOH dilué, en présence de phénolphtaléine et en évaporant les solutions dans le vide, on obtient les *sels sodiques*. Ces sels forment, dans les deux cas, des poudres microcristallines incolores, facilement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse a une réaction neutre ce qui prouve la nature fortement acide des dicyanotriazols.

L'analyse des sels a donné les résultats suivants :

1° Détermination de la quantité d'eau de cristallisation par dessiccation à 90° :

Sel du dicyanotriazol jaune : Trouvé : H^2O 0/0, 22,5 ; 22,8; moyenne, 22.65.

Sel du dicyanotriazol incolore : Trouvé : H^2O 0/0, 22,2; 22,05; moyenne, 22.12.

Ce résultat se rapproche du chiffre exigé par la formule :

$$C^4N^5Na.2H^2O : \text{Calculé} : H^2O\ 0/0,\ 20.3$$

2° Dosage de Na dans les sels desséchés à 90° :

Sel du dicyanotriazol jaune : Trouvé : Na 0/0, 16.21; 16.1; moyenne, 16.15.

Sel du dicyanotriazol incolore : Trouvé : Na 0/0, 16.24; 16.1; moyenne, 16.17.

Calculé pour C^4H^5Na : Na 0/0, 16.30

En traitant les sels sodiques par la quantité équivalente de HCl dilué et en épuisant à l'éther, on régénère les dicyanotriazols. Le sel préparé avec la modification jaune a ainsi de nouveau donné le produit jaune, tandis que le sel obtenu à partir de la forme incolore a régénéré un produit incolore.

Les corps obtenus sont identifiés en faisant la détermination du P.F. et, par dosage, de leur équivalent.

§ 3. — *Mesures de conductibilité* (*). — Ces mesures ont été faites en solution aqueuse d'après le procédé usuel (pont de Wheastone) dans un appareil muni d'électrodes en platine platiné. La constante de l'appareil était $= 0,47$. La conductibilité de l'eau utilisée était de $2,7 \times 10^{-6}$. Toutes les mesures ont été faites à la température constante de 25° dont les variations ne dépassaient pas 0°,1. La pureté des produits employés était contrôlée en faisant une mesure de conductibilité, en recristallisant le produit de nouveau et en prenant la conductibilité une deuxième fois à la même concentration. La concordance de ces deux valeurs pouvait être considérée comme une garantie de la pureté. Les densités des solutions ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre. Pour les solutions très diluées on a admis leur densité comme égale à celle de l'eau à la même température.

étaient jaunâtres, tandis que les petits étaient incolores. Ce désaccord avec le résultat de mes observations s'explique par une technique meilleure et par un degré de pureté plus grand du produit incolore que j'ai obtenu.

(*) Ces mesures ont été faites dans le laboratoire de chimie physique de l'Institut polytechnique de Kieff.

Les résultats des mesures sont consignés dans les deux tableaux suivants : v = dilution en litres ; κ = conductibilité spécifique ; μ = conductibilité moléculaire ; α = degré de dissociation en 0/0.

TABLEAU I.

Conductibilité du dicyanotriazol jaune.

v	$\kappa \times 10^4$	μ	α
836,0	4,272	357,2	89,88 0/0
418,2	8,493	355,1	89,35
190,18	17,03	323,8	81,47
121,32	25,96	314,4	79,11
45,793	58,79	269,2	67,73
15,175	135,1	205,2	51,64
4,84	289,0	134,12	33,75
2,67	396,1	105,73	26,6
1,049	649,2	68,12	17,94

TABLEAU II.

Conductibilité du dicyanotriazol incolore.

v	$\kappa \times 10^4$	μ	α
565,55	6,139	347,2	87,36 0/0
374,1	9,048	338,5	85,17
148,5	21,22	315,1	79,28
102,75	28,95	297,5	74,85
35,295	65,85	232,4	58,48
15,18	132,6	201,3	50,65
5,583	246,3	137,5	34,60
2,553	401,1	102,3	25,74

La conductibilité des dicyanotriazols pour une dilution infinie, a été calculée à l'aide des valeurs trouvées pour la conductibilité des sels de soude ; elle est égale à 397.

Ces résultats montrent que les dicyanotriazols sont des *acides très forts*. Parmi les composés organiques on ne connaît que très peu de corps doués d'une acidité aussi élevée. Les dicyanotriazols sont comparables à des corps tels que l'iso-cyanoforme $(CN)^2C{=}NH$ et l'iso-nitroforme $(NO^2)^2C{=}NOOH$, ou même aux acides minéraux comme HCl ou NO^3H. C'est ainsi que le degré de dissociation de l'isocyanoforme est égal à 97,3 0/0 (à la dilution $v = 512$) et celui de

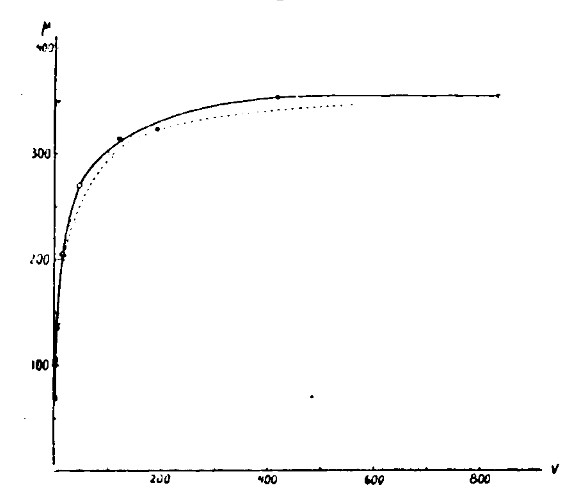


Fig. 1 (*). — Conductibilité des dicyanotriazols.

l'isonitroforme à 94,9 0/0, tandis que la dissociation des dicyanotriazols est voisine de 90 0/0 (8).

Les dicyanotriazolsprésentent cette particularité que la dissociation élevée ne se manifeste que dans les solutions relativement diluées (à partir de $v = 100$).

§. 4. — *Conductibilité des sels sodiques des dicyanotriazols.* — Les sels sodiques employés ont été préalablement soumis à la dessiccation.

Les résultats des mesures sont consignées dans les tableaux III et IV :

TABLEAU III.

Conductibilité du sel sodique du dicyanotriazol jaune.

v	$\varkappa \times 10^4$	μ
717,71	1,342	96,32
386,76	2,455	94,96
111,57	8,116	90,55
30,72	27,89	83,74
12,86	61,28	78,8
8,456	89,4	75,6

(*) Dans les figures 1 et 2, la ligne pointillée montre la conductibilité de la forme incolore.

(8) V. HANTZSCH, *D. ch. G.*, t. 32, p. 641 et 628. Il convient de remarquer que Hantzsch a calculé les valeurs ci-dessus en admettant pour la mobilité de l'ion H^+ le chiffre de 325 ; or, d'après les données plus récentes cette mobilité a la valeur 350. Les chiffres de Hantzsch sont de ce fait un peu trop élevés.

TABLEAU IV.
Conductibilité du sel sodique du dicyanotriazol incolore.

v	$\varkappa \times 10^4$	μ
368,8	2,553	94,15
240,2	3,859	92,7
88,62	10,054	89,1
29,85	28,11	83,9
12,68	61,65	78,16

A l'aide de ces données nous avons calculé μ_∞ pour le dicyanotriazol, en nous servant de la formule de Bredig (9).

Nous avons déterminé, à l'aide de la courbe des conductibilités

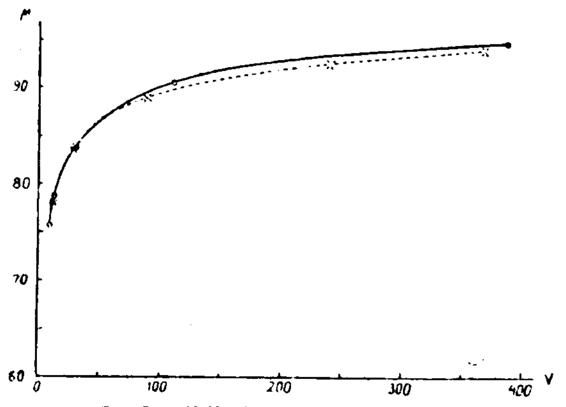


Fig. 2. — Conductibilité des sels des dicyanotriazols.

des sels, la valeur de $v = 32 - 512$ et nous avons calculé μ_∞ pour C^4N^5Na (à 25°). Cette valeur est égale à 98,64. La mobilité de Na^+ étant 51,2 (à 25°) celle de l'anion $(C^4N^5)^-$ est égale à 47,44. Comme, d'autre part, la mobilité de H^+ est égale à 350 (10), la valeur de μ_∞ pour C^4N^5H est de $47,44 + 350 = 397,44$.

§ 5. — *Conductibilité de l'acide cyané* $C^2N^3H<^{CN}_{COOH}$. — Ayant constaté la forte acidité des cyanotriazols nous avons fait la supposition que ce caractère acide était dû à l'accumulation dans sa molécule d'atomes et de radicaux négatifs, tels que les doubles liaisons, les atomes d'azote et les groupes CN. Nous avons pensé que c'était précisément ces derniers groupements qui exerçaient une influence particulièrement forte.

Pour vérifier cette idée, nous avons mesuré la conductibilité de

(9) BREDIG, *Zeitsch. f. physikal. Ch.*, t. 12, p. 231 ; t. 13, p. 191.
(10) LANDOLT, *Phys. Chem. Tab.*, 1923, t. II, p. 1105.

l'acide cyané $C^2N^3H(CN)(COOH)$, décrit ci-dessus. Le faible rendement et les pertes élevées de matière qu'on subit au cours de la purification de ce produit ne nous ont, malheureusement, pas permis de faire une étude très détaillée. Les résultats acquis sont consignés dans le tableau V :

TABLEAU V.

ν	$\chi \times 10^4$	μ
240,77	4,39	105,6
218,08	4,51	98,08
96,08	6,97	67,0

Ces quelques données viennent confirmer notre hypothèse, concernant l'influence des groupements CN. En effet, on voit que la conductibilité de l'acide cyané est notablement inférieure à celle du dicyanotriazol. C'est ainsi que dans le cas de l'acide cyané la valeur de μ varie de 67 à 105.6 aux dilutions de 96 à 240, tandis que dans le cas du cyanotriazol on a, aux mêmes dilutions, pour μ les valeurs de 297 et 335.

La faible conductibilité de cet acide concorde avec le fait que c'est un *acide monobasique*, comme le prouve le titrage et l'analyse du sel d'argent (11).

D'ailleurs, d'après les données bibliographiques, l'acide triazolcarbonique :

```
N——CH
‖    ‖
N    C-COOH
 \  /
  NH
```

est également un acide *monobasique*.

Les résultats acquis permettent donc de tirer les conclusions suivantes :

1° Le groupe NH de l'acide cyané a complètement perdu ses propriétés acides ;

2° Dans la saponification du dicyanotriazol c'est le groupe CN le plus proche du NH qui est attaqué : l'acide cyané possède par conséquent, la constitution suivante :

```
N——C-CN
‖    ‖
N    C-COOH
 \  /
  NH
```

§ 6. — L'ensemble des données expérimentales, et en particulier les mesures de la conductibilité, permettent d'établir les rapports existants entre les deux modifications du dicyanotriazol.

(11) Ce dosage a été fait par M. GRICHKEWITCH-TROKHIMOWSKY (*loc. cit.*).

Les tableaux ci-dessus montrent que les conductibilités de ces deux modifications, bien qu'étant très voisines, sont néanmoins nettement différentes. La conductibilité de la forme jaune est un peu plus élevée que celle de la torme incolore.

Dans le cas des concentrations élevées cette différence ne se fait presque pas sentir, mais elle augmente avec la dilution pour atteindre finalement la valeur de 3-4 0/0.

Ces résultats prouvent, en premier lieu, que la coloration jaune de l'une des deux formes n'est pas due à la présence d'impuretés; cette conclusion est confirmée d'ailleurs par le fait que les deux dicyanotriazols cristallisent dans des formes de systèmes différents.

Il est bien plus plausible d'admettre que les deux dicyanotriazols sont des corps isomères de constitution voisine.

Cette isomérie doit être déterminée par le passage de l'hydrogène du groupe NH dans une autre position. Ce passage peut évidemment se faire de deux manières différentes :

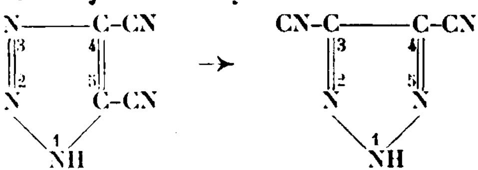
```
N=====C-CN          N------C-CN          N=====C-CN
|     |       (I)   ||3    4||    (II)   |2     3|
|     |      <--    ||2    5||    -->    |1     4|
N     C=C=NH        N      C-CN          NH     C-CN
  \  /               \ 1  /               \ 5 /
   N                  NH                    N
```

La réaction I doit être exclue car elle conduirait à un composé analogue au cyanoforme acide qui devrait donc *différer profondément*, par ses propriétés acides, de son isomère.

Il faut donc admettre la réaction II, c.-à-d. un simple passage de l'atome d'hydrogène du groupe NH à l'azote voisin.

La possibilité d'une telle isomérisation se trouve confirmée par l'existence de nombreuses réactions analogues, aussi bien dans la série du triazol que dans celle du pyrazol (12) et du tétrazol (13). Ces isomérisations semblent être communes à tout ce groupe de composés ; elles s'observent le plus souvent dans le cas où l'hydrogène du groupe NH n'est pas substitué et elles se font aussi bien par suite de réactions chimiques que sous l'action des températures élevées. Ce fait rend l'étude de ces composés hétérocycliques souvent difficile, et il a obligé certains auteurs à admettre des formules oscillatoires.

Les faits expérimentaux, ainsi que les analogies bibliographiques nous conduisent donc à la conclusion que la migration de l'atome d'hydrogène du groupe NH vers l'azote voisin, transforme le dicyano triazol-1.2.3 jaune en dicyanotriazol-1.2.5 incolore :



(12) Knorr, *Lieb. Ann.*, t. 279, p. 188.
(13) Dimroth, *D. ch. G.*, t. 35, p. 1038.

Les études à venir peuvent confirmer de nouveau cette conclusion.

Le fait qu'on a pu retirer du résidu de la sublimation une petite quantité de produit incolore, montre que l'isomérisation se fait déjà au cours du chauffage et que c'est le dicyanotriazol incolore déjà formé qui se sublime.

La formule que nous admettons pour le dicyanotriazol incolore explique également le fait que sa conductibilité est un peu plus faible que celle de l'isomère jaune.

En effet, dans ce corps le groupe NH est plus éloigné du groupe CN, qui influe si fortement sur les propriétés acides.

Conclusions.

1° Le dicyanotriazol existe sous deux formes, l'une jaune, l'autre incolore;

2° Ces deux dicyanotriazols sont des corps isomères. La formation du composé incolore se fait par suite d'un déplacement de l'atome d'hydrogène du groupe NH vers l'atome d'azote voisin. Le dicyanotriazol incolore est à considérer comme un dérivé du 1.2.5-triazol;

3° Les deux dicyanotriazols sont des acides très forts comparables aux acides minéraux;

4° Le caractère acide des dicyanotriazols est déterminé par l'influence des groupes CN. L'acide cyané, formé par saponification de l'un de ces groupes, est un acide monobasique et se distingue par une conductibilité beaucoup plus faible.

En terminant, j'exprime toute ma reconnaissance à M. le professeur E. Grichkewitch-Trokhimowsky qui a dirigé mon travail, ainsi qu'à M. le professeur M. Rabinovitch qui m'a donné de précieux conseils.

(Kieff. Laboratoire de Chimie Organique de M. le professeur S. Reformatsky, Institut de l'Instruction publique.)

N° 119. — Les azoïques de la fibroïne de la soie, leur constitution; par MM. A. MOREL et P. SISLEY.

(31.5.1927.)

En 1888, Paul Richard, en traitant la laine ainsi que la soie par le nitrite de soude et un acide, constata que la fibre se colore lentement en jaune citron. Cette coloration très instable virait au jaune brun sous l'influence de la lumière et lorsqu'on la traitait par les alcalis surtout à chaud.

En immergeant la fibre ainsi traitée dans des solutions alcalines de divers phénols, Richard obtint des colorations stables assez intenses, variant de l'orangé au grenat et au rouge, suivant le phénol employé.

Ces résultats furent communiqués à la Société industrielle de Mulhouse (1). Suivant Richard, la laine colorée en jaune par l'acide

(1) *Bull. Soc. chim. ind.*, Mulhouse, 1888, p. 75.

nitreux était probablement un dérivé diazoïque, provenant de la diazotation d'un groupe aminé et les couleurs, obtenues avec les phénols, étaient sans doute des colorants azoïques, formés avec la fibre.

A cette époque, l'un de nous, (P. Sisley), avait répété les expériences de Richard avec la soie et fixé les conditions dans lesquelles on obtenait les colorations les plus belles et les plus intenses. Ces conditions différaient sensiblement de la technique de Richard. Mais ces expériences, non publiées, lui laissaient supposer que suivant les vues de Richard il se formait bien des colorants azoïques.

Benz et Jarrell (2) répétant les expériences de Richard avec la laine, qu'ils pensaient avoir désaminée par ébullition de la fibre traitée par l'acide nitreux avec l'alcool, constatèrent que la laine ainsi traitée se teignait aussi bien avec les colorants acides que la laine primitive ; ils en conclurent que dans ce genre de teinture le groupement aminogène n'intervenait que d'une façon restreinte, ce qui était à l'encontre de la théorie de la salification.

La question en était là, quand Prud'homme (3) vint renverser cette hypothèse par une expérience, qui semblait démontrer l'absence du groupement aminogène dans la laine. En effet, un mélange d'aldéhyde formique et d'acide sulfureux reste sans action sur les corps ne renfermant que des groupes imidogènes et agit sur les corps renfermant des groupements aminogènes, en leur communiquant des propriétés acides.

Il fit agir ce mélange sur la laine et obtint un résultat négatif. Il en conclut que dans les expériences de Richard une nitrosation de la laine avait lieu et non une diazotation et que cette laine nitrosée se combinait avec les phénols, en engendrant des colorations.

Victor Flick (4), en 1899, fit une étude très approfondie de la réaction de Richard. Il constata que la laine modifiée par l'acide nitreux s'altère très vite à la lumière. Traitée par l'eau bouillante, elle prend rapidement une coloration brune, les alcalis donnant une coloration brun loutre, qui jaunit par les acides. Le protochlorure d'étain à chaud décolore assez rapidement la laine modifiée; elle redevient jaune par un traitement à l'acide nitreux. La laine modifiée perd ses propriétés à la lumière. Un quart d'heure suffit à la lumière diffuse.

Flick reconnut qu'on pouvait obtenir de meilleures colorations avec les phénols, en diminuant l'alcalinité et en opérant à l'ébullition. Avec l'α- et le β-naphtol la coloration apparaît de suite.

En traitant la laine ainsi colorée par des sels métalliques, il constata que la fibre se comporte comme si elle avait été teinte avec des colorants tirant sur mordant, et il obtint des changements de coloration très marqués.

Flick, à la suite de ses expériences, se rallie à l'opinion de Prud'homme et suppose que l'action de l'acide nitreux sur la laine est une nitrosation. En effet, d'après lui, le groupement azoïque ne

(2) *Journ. of Soc. chem. ind.*, 1897, p. 405.
(3) *Rev. génér. Mat. color.*, 1898, t. **2**, p. 209.
(4) *Bull. Soc. ind.*, Mulhouse, 1899, t. **69**, p. 221.

pourrait expliquer l'augmentation de la fonction acide de la laine, tandis que le groupe nitroso l'explique très bien. D'autre part, le fait que les colorants, obtenus avec les phénols, sont modifiés par les mordants métalliques, s'expliquerait également en admettant la formation de corps analogues aux quinone-oximes et en supposant dans la combinaison de la nitroso-laine avec le phénol une transposition moléculaire. Le groupement NO se placerait en ortho par rapport à OH, en donnant ainsi la fonction tinctogène.

Dans un rapport sur le travail de Flick, Grandmougin et Bourry (5) signalent qu'outre les colorations obtenues avec les phénols ils ont pu obtenir avec l'α-naphtylamine une coloration stable et montrent que dans l'état actuel de la question on ne peut tirer de conclusion certaine quant à la constitution de ces colorations ; ils inclinent cependant à croire qu'il se forme un dérivé nitrosé de la laine.

M. E. Schell, en 1902, en faisant réagir le phénol et l'acide sulfurique sur la laine traitée par l'acide nitreux à l'abri de la lumière a obtenu la réaction de Liebermann; ce qui semble caractériser une nitrosamine (6).

Les expériences de Lidof (7) semblent également plaider en faveur de la formation d'un dérivé nitrosé de la laine.

Enfin, tout récemment, MM. L. Meunier et G. Rey, sans chercher à établir la constitution du produit de l'action de l'acide nitreux sur la laine et la soie, ont étudié l'action de ce réactif sur ces deux fibres dans le but de doser par la méthode de Van Slyke, modifiée par eux, l'azote aminé. Ils ont reconnu que la fibroïne dégageait trois fois moins d'azote que la laine.

Reprenant à notre tour les expériences de Richard avec la soie, nous croyons avoir réussi à élucider la question et à déterminer que les colorations que l'on obtient, sont dues à la formation de *colorants azoïques à partir du groupement tyrosinique de la fibroïne.*

Pour diazoter la fibroïne, il faut la plonger et la maintenir immergée dans une solution de nitrite de soude à 4 ou 5 gr. par litre, acidulée par 10 à 15 cc. d'acide chlorhydrique. La réaction doit se faire à une température n'excédant pas 10 à 12 degrés et dans l'obscurité. Il faut éviter que la fibre vienne en contact avec l'air. La soie se colore lentement en jaune citron, devenant de plus en plus vif. Le maximum de coloration est obtenu après 18 à 24 heures. La soie, ainsi traitée, doit être rincée rapidement et plongée dans les solutions froides des différents copulants : phénols ou amines dans l'obscurité.

Les conditions de copulation varient considérablement et doivent être étudiées spécialement. Certaines copulations se font le mieux en milieu ammoniacal, d'autres en présence de bicarbonate de soude, d'acétate de soude, ou en milieu légèrement acide.

Nous avons constaté comme Flick, et d'autre part Obermayer (8),

(5) *Bull. Soc. ind.*, Mulhouse, 28 juin, 1899, p. 227.
(6) *Bull. Soc. ind.*, Rouen, N° 1, 1902.
(7) *Journ. Soc. Phys. chim.*, 1900, t. **32**, p. 766.
(8) Brevet allemand, 11 avril 1922, *Monit. Scient.*, t. **23**, p.812, brevets.

que l'on pouvait opérer à chaud. Avec le β-naphtol on la résorcine la copulation est presque immédiate au voisinage de l'ébullition; mais il se forme toujours un peu du produit de décomposition jaune brun de la fibroïne, ce qui ternit les nuances.

Les meilleurs résultats sont obtenus à froid. La copulation est parfois très lente : 12 à 24 heures pour le β-naphtol, par exemple. Elle est plus rapide avec la résorcine. Avec certains copulants elle est très incomplète et on obtient des tons brunâtres. Avec d'autres elle n'a pas lieu et l'on n'observe que les produits de décomposition du diazo. C'est ce qui avait fait croire à Richard que l'on obtenait une copulation avec le phénol et le pyrogallol : ce qui n'a pas lieu.

Lorsque la copulation est complète, on obtient des colorations extrêmement brillantes et vives, qui rivalisent comme nuance et comme éclat avec celles que l'on peut obtenir par teinture avec les colorants azoïques usuels. Ces nuances varient du jaune au rouge, au grenat et au noir.

Ces colorations sont d'une extrême solidité au lavage et au savonnage. Leur solidité à la lumière est comparable à celle des colorants correspondants, obtenus avec la primuline.

Dans le tableau placé plus loin, nous avons indiqué les colorations obtenues et les réactions, qu'elles donnent avec les acides et les alcalis. La couleur est désignée par le N°, auquel elle correspond dans le code des couleurs de Klincksieck et Valette.

Comme on le verra, nous avons pu, en nous guidant par l'expérience acquise dans l'étude des procédés de fabrication des colorants azoïques, qui ont fait de grands progrès depuis 1888, réaliser des copulations qui n'avaient pas encore été faites, entre autres celles avec certains copulants sulfoniques, comme l'acide H et l'acide chromotropique.

Certaines substances ne copulent que très difficilement et ne donnent que des nuances rabattues : mélange du produit de décomposition du diazo avec un peu du colorant azoïque, tel est le cas de l'acide gamma, de l'acide J, du naphtol A S, de l'amidodiphénylamine.

Avec les substances suivantes, nous n'avons pu obtenir aucune copulation : phénol, aniline, diphénylamine, acide salicylique, acide sulfanilique, acide métanilique, acide naphtionique, sel R, sel G, sel de Schœffer, sel crocéique, sel de Néville et Winter, acide amido G, acide amido R, naphtolsultonesulfo E, 1.8-dioxynaphtalène, acide 1.8-amidonaphtol-4-sulfonique, acide SS, acide oxynaphtoïque, acide phényl J., et acide phényl gamma.

Quand on examine la gamme des couleurs obtenues et qu'on envisage ce qu'une amine aromatique diazotée aurait donné avec les mêmes copulants, on est amené à reconnaître que ces colorations ont les plus grandes analogies avec les azoïques correspondants.

Le fait, que la coloration obtenue avec l'α-naphtylamine est diazotable et engendre un noir par copulation avec la métatoluylènediamine, est tout à fait caractéristique.

	Couleur de la fibre	Action des réactifs				
		SO^4H^2 66°	HCl 50 0/0	$C^2H^4O^2$ 40 0/0	NaOH 10 0/0	NH^3 22°
Fibroïne-azo-méthylphényl-pyrazolone	jaune 151	jaune brun	rien	rien	rien	brun
Fibroïne-azo-résorcine	orangé jaune	brun	rouge orangé	rien	rouge brun	rouge brun
Fibroïne-azo-β-naphtylamine	orangé 126	marine violacé	brun loutre	rien	brun	jaune brun
Fibroïne-azo-éthyl-β-naphtyl-amine	rouge orangé 76	marine violacé	brun corinthe	rien	rougit	rougit légèrement
Fibroïne-azo-éthyl-α-naphtyl-amine	rouge orangé 51	rouge brun	bleu	brun violacé	rien	rien
Fibroïne-azo-α-naphtol	rouge brunâtre 27	bleu noir	brun noir	rien	brunit	brun
Fibroïne-azo-β-naphtol	rouge 26	fuchsia	rouge vineux	rien	brun rougeâtre	brun noir violet
Fibroïne-azo-1.6-dioxynaph-talène	rouge bleuâtre	rouge corinthe	brun rouge	rien	brun noir	brun noir
Fibroïne-azo-métatoluylène diamine	rouge brun violet	brun	brunit légèrement	rien	orangé sale	jaune brun
Fibroïne-azo-1.8-amidonaph-talène-3.6-disulfo	violet rouge 576	marine violacé	rien	rien	brun corinthe	brun corinthe
Fibroïne-azo-1.8-amidonaph-tol-3.6-disulfo	rouge violet brun	corinthe	rien	rien	brunit	brun noir
Fibroïne-azo-1.5-dioxynaph-talène	violet rouge brun	noir	noir bleu	rien	noir bleu	noir bleu
Fibroïne-azo-naphtalène azo-résorcine	brun rouge	noir verdâtre	brun noir	brun loutre	noir brun	brun noir
Fibroïne-azo-naphtalène azo-*m*-toluylène diamine	noir	noir bleu	rien	rien	rien	rien
Fibroïne-azo-α-naphtylamine	brun	violet rouge sale	bleu violacé	noircit	rien	rien

D'autre part, la soie, soumise à l'action des rongeants à l'étain, à la poudre de zinc et aux sulfoxylates est décolorée, comme si elle était teinte avec un colorant azoïque.

La soie traitée par l'acide nitreux avec sa sensibilité à la lumière et sa stabilité relative à la chaleur se comporte comme un diazo de la primuline et de l'amidonitro-β-naphtol-1-sulfonique, par exemple.

Toutes ces propriétés sont celles des colorants azoïques et nous ne connaissons aucune combinaison semblable avec les nitrosodérivés. Ceux-ci donneraient avec les phénols et les amines des indophénols, des oxazines ou des azines : colorants, qui se forment dans de tout autres conditions et ont d'autres nuances et d'autres propriétés.

Nous avons donc cherché quelle était dans la fibroïne la substance qui pouvait se diazoter et engendrer ces colorations. Les seules substances renfermant un noyau aromatique, auxquelles on pouvait songer, sont la phénylalanine, la tyrosine et le tryptophane.

Aucun des acides aminés à chaîne grasse ne pouvait, *a priori*, engendrer de matière colorante azoïque et, en effet, nous n'avons rien obtenu de semblable avec le glycocolle, la *l*-alanine, la leucine, la proline, l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'arginine, la sérine, le biuret, la cystine.

Le tryptophane et la phénylalanine ne nous ont rien donné non plus : ce qui était à prévoir.

La tyrosine, par contre, traitée par l'acide nitreux en grand excès, en liqueur fortement acide, dans l'obscurité, exactement dans les conditions, où nous opérons avec la soie, nous a donné une solution jaune qui, versée dans du naphtolate de sodium alcalinisé par un excès d'ammoniaque, de façon à décomposer l'excès d'acide nitreux, nous a donné au bout de quelques heures une coloration violet rougeâtre, intense. Celle-ci, traitée par un acide, donne un précipité rouge, peu soluble dans l'eau, lequel est une véritable matière colorante azoïque, teignant la soie sur bain de savon coupé et présentant les plus grandes analogies, quant à la nuance et aux réactions, avec la soie traitée par l'acide nitreux et le β-naphtol.

Comment expliquer que la tyrosine, qui, comme la phénylalanine, ne renferme pas d'azote nucléaire, mais seulement un groupement NH^2 à l'extrémité d'une chaîne grasse, puisse se laisser diazoter et copuler comme une amine aromatique nucléaire ?

Nous en avons cependant trouvé l'explication dans un travail un peu oublié de Hepp (9), qui montre que l'on peut transformer le groupement nitrosé d'un nitrosophénol en chaîne diazoïque, en faisant réagir un excès d'acide nitreux. La quinone-oxime agit comme oxydant sur l'acide nitreux, dont deux molécules sont transformées en acide nitrique et l'on obtient le nitrate de diazophénol correspondant.

En nous plaçant dans les conditions où nous opérons avec la

(9) Hepp, *D. ch. G.*, 1877, p. 1654.

soie et la tyrosine, et faisant agir l'acide nitreux en excès sur le phénol ordinaire, nous avons pu obtenir le sel de diazophénol, qui réagissant sur le β-naphtol, nous a donné avec un rendement de 80 0/0 le phénol-azo-β-naphtol. En opérant avec le phénolparasulfonique, nous avons obtenu le violet au chrome, comme si nous étions parti de l'orthoamidophénolparasulfonique.

Il y a donc toute raison de croire, que l'acide nitreux réagit de même vis-à-vis du groupement tyrosinique de la soie, d'après l'équation suivante : (10)

$$OH\langle C_6H_4 \rangle CH^2\text{-}CH\langle {NH^2 \atop COOH} + 4NaNO^2 + 4HCl$$

$$= OH\langle C_6H_3(N{=}N\text{-}NO^3) \rangle CH^2\text{-}CH\langle {NH^2 \atop COOH} + 4NaCl + 2H^2O + NO^3H$$

Une preuve que les azoïques de la soie ont bien la constitution que nous indiquons, est le fait observé par Flick, que les colorations obtenues avec la laine sont capables de fixer des sels métalliques. Nous l'avons vérifié avec la soie. La fibroïne diazotée, copulée avec la résorcine, le naphtol, la métaphénylènediamine, vire de nuance au chromatage, tout comme si la fibre était teinte avec du rouge, du violet ou du brun au chrome. Or, nous savons, que cette propriété est commune à tous les azoïques et dérivés des orthoamidophénols.

D'autre part, si l'on traite la fibroïne diazotée par le chlorure stanneux à l'ébullition ou par l'hydrosulfite de soude, ou décolore la fibre et l'on doit substituer un groupement NH^2 à la place de la chaîne azoïque.

On obtient également la même fibroïne aminée en faisant subir le même traitement à la soie nitrée.

Cette aminofibroïne traitée par l'acide nitreux se diazote extrêmement rapidement, si bien qu'en 10 minutes on obtient le même résultat qu'en traitant la fibroïne par l'acide nitreux pendant 18 heures.

Ceci s'explique très bien et différencie les deux réactions aboutissant cependant au même composé :

1° Fixation directe d'une chaîne diazoïque par nitrosation de la tyrosine et action de l'acide nitreux sur le nitrosodérivé : réaction lente.

2° Diazotation de l'aminofibroïne : réaction rapide.

Conclusions. — En résumé, toutes ces expériences, parfaitement concordantes, semblent démontrer que les colorations découvertes par Richard, sont des azoïques engendrés par le groupement tyrosinique de la fibre. Ces réactions peuvent être obtenues non

(10) Nous réservons pour plus tard l'étude de la question du sort du groupement aminé aliphatique de la tyrosine au cours de cette réaction

seulement avec la laine et la soie, mais avec d'autres protéines renfermant de la tyrosine.

Il semble, d'autre part, que dans ces teintures, la tyrosine reste bien liée à la molécule protéique. En effet, il n'est pas possible d'extraire la coloration sans altérer profondément la fibre. En traitant la fibroïne-azo-β-naphtol par l'acide acétique bouillant, additionné de 5 0/0 d'acide sulfurique, ou obtient une solution colorée en rouge violacé, qui teint la soie, tandis que la fibre est partiellement gélifiée et reste cependant très fortement colorée en rouge. Ce même réactif agit sur la soie, en lui faisant perdre une partie de sa tyrosine, probablement sous forme de cyclopeptides tyrosiniques analogues à ceux étudiés par Abderhalden.

N° 120. — Sur la méthode analytique d'électrolyse avec la cathode à gouttes de mercure; par M. J. HEYROVSKY.

(28.5.1927.)

Les méthodes analytiques d'électrolyse s'appliquent ordinairement à l'analyse quantitative; mais il est possible de modifier le procédé électrochimique de telle façon qu'il donne des résultats qualitatifs d'une haute sensibilité, tout en étant jusqu'à un certain point quantitatif.

Appareillage. — Dans ce dispositif les électrodes sont en mercure l'anode est constituée par une couche de mercure couvrant le fond d'une fiole en verre. La cathode spéciale consiste en un capillaire en verre à pointe effilée d'où tombent les gouttes de mercure sortant d'un réservoir placé au-dessus. On polarise négativement ces gouttes en mettant le réservoir de mercure en connexion avec le pôle négatif d'un accumulateur.

Un pareil dispositif avait servi à M. B. Kucera pour déterminer l'électrocapillarité du mercure ; il a d'autres applications, en particulier il peut servir à suivre d'une manière exacte l'électrolyse des solutions. Cette application nous offre des conditions très favorables qui permettent de suivre en détail les procédés électrochimiques au moyen de cette cathode spéciale. Ces conditions sont

1° La surface des gouttes de mercure en se renouvelant constamment empêche la « polarisation de concentration » pendant l'électrolyse ;

2° La « surtension » de la formation d'hydrogène est maxima sur cette surface idéalement pure de mercure aussi le dégagement d'hydrogène ne gêne guère l'étude de la décomposition des solutions aqueuses;

3° La grande anode qui est formée par la couche de mercure étant une électrode réversible, maintient pendant l'électrolyse un potentiel constant.

Avec cette méthode on étudie les « courbes de polarisation » c'est-à-dire les changements de l'intensité du courant, en augmentant la force électromotrice de polarisation. Dans ce but les connexions sont faites suivant la figure 1 : l'accumulateur (à 2 ou 4 volts) est mis en circuit avec le potentiomètre (P), d'où le cou-

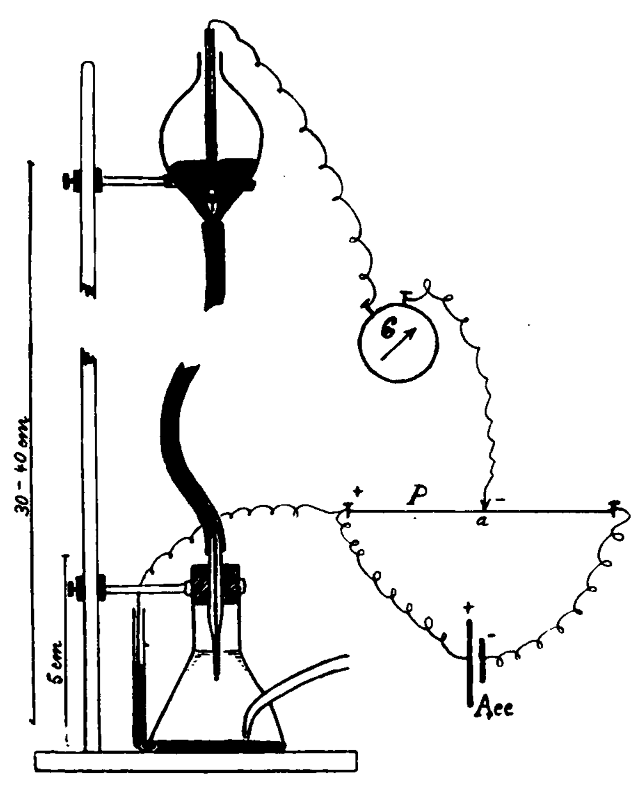


Fig. 1.

rant de polarisation est pris en dérivation par le contact glissant (a); il passe ensuite à travers un galvanomètre très sensible (G) (10^{-9}-10^{-8} amp.); puis dans le réservoir de mercure (R) et la cathode capillaire à gouttes. Cette cathode capillaire traverse le bouchon d'une fiole spéciale d'électrolyse de forme conique (voir *fig. 2*), qui est remplie par la solution examinée et dont le fond est couvert de mercure employé comme anode. Celle-ci est reliée directement à la borne (A) du potentiomètre. En éloignant le contact (a) de (A) le long du fil du potentiomètre, on augmente la force électromotrice d'une manière continue de zéro jusqu'à 2 (ou 4) volts et on observe le changement d'intensité du courant au moyen du galvanomètre (G). Pour faciliter ces observations délicates et lentes, M. Shikata, professeur de l'Université de Kyoto, et l'auteur ont construit un appareil « le polarographe » destiné à l'enregistrement automatique des courbes de polarisation par la voie photographique (1). Dans cet appareil (*fig. 3, 4*) au contact glissant (a) est subs-

(1) L'appareil est construit par M. Peták, mécanicien de l'Institut de Chimie de l'Université Charles (Prague VI. Preslova 1). Prix 50 $.

titué un trolley appuyé contre le fil de nickeline enroulé en une hélice de 20 tours autour une grande roue (40 cm. de diamètre). Les pôles de l'accumulateur sont mis en contact avec ce fil au moyen de deux ressorts serrés contre les axes de la roue. Le courant polarisant passe du pôle positif de l'accumulateur à l'anode de mercure dans la fiole. La connexion avec la cathode à gouttes de mercure est faite par le réservoir de mercure (R), le galvanomètre (G) et le trolley (F). Un mécanisme d'horlogerie (M) met la grande roue en mouvement, ce qui fait glisser le trolley le long du fil du potentiomètre en faisant varier la force électromotrice de zéro à 2 ou [illegible] volts. Les déviations du miroir de galvanomètre causées par le courant polarisant sont enregistrées par un rayon lumineux sortant d'une fente verticale, et réfléchi à travers une fente horizontale (S) sur le papier photographique ; celui-ci est fixé autour d'un tambour qui tourne en même temps avec la grande roue dont l'axe est

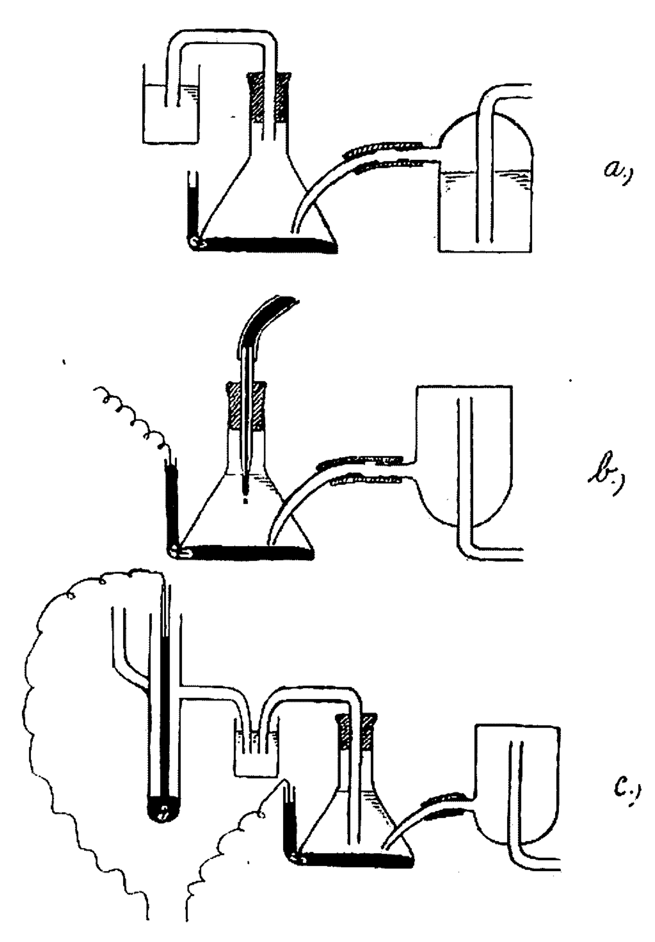


Fig. 2.

appuyé contre la roue du tambour. Le rapport de leurs vitesses est 1 : 20.

A travers les solutions examinées par cette électrolyse on doit toujours faire barboter, pendant 2 ou 3 heures avant l'expérience, de l'hydrogène (ou un autre gaz indifférent) pour éliminer l'oxygène atmosphérique, ce qui se fait ordinairement dans les fioles à électrolyse elles-mêmes. Dans quelques cas, où la couche de mercure au fond de la fiole pourrait réagir avec la solution (sels d'ammonium, cyanures, etc.) on fait barboter les solutions sans les mettre en contact avec le mercure en renversant le barboteur (voir *fig. 2 a)* et on ne les met dans la fiole qu'au moment de l'électrolyse (*fig. 2 b*).

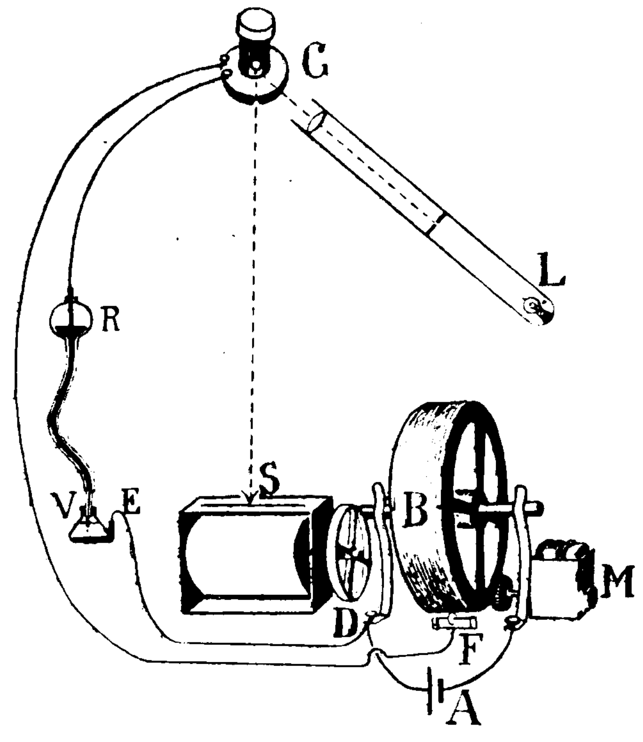


Fig. 3.

Pour connaître le potentiel du commencement de l'électrolyse c'est-à-dire celui de la grande anode de mercure, il faut déterminer son potentiel en comparaison avec une électrode normale. Dans ce but, on met en contact les deux solutions par moyen d'un siphon rempli de la solution à examiner (voir *fig. 2 c)*.

Principe de la méthode. — Pour comprendre le principe analytique de la méthode, regardons la courbe de l'électrolyse d'une solution aqueuse normale de chlorure de sodium pur. La courbe est presque horizontale jusqu'à −1.84 volt (du potentiel de l'élec-

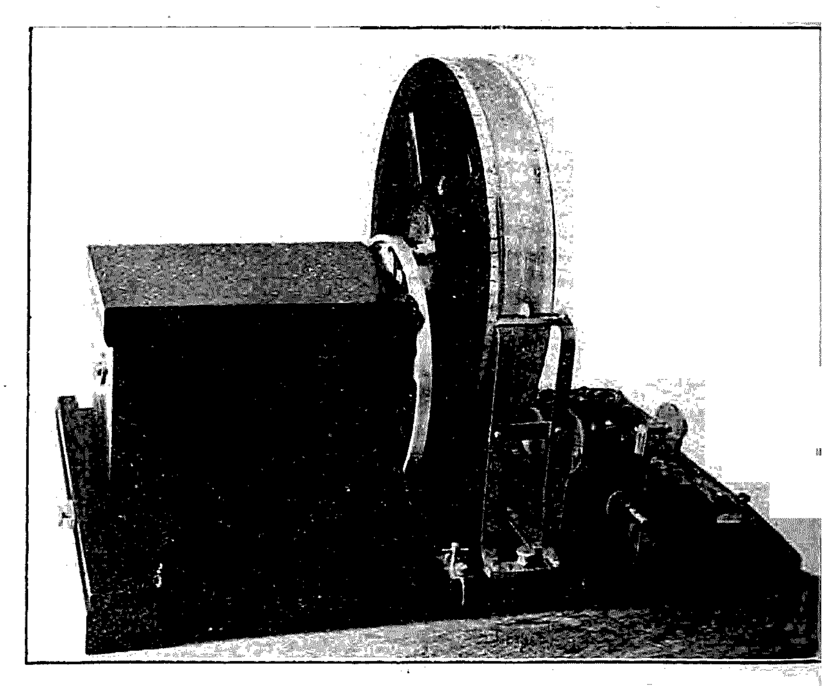


Fig. 4.

trode normale au calomel) (*fig.* 5) où elle commence à monter brusquement, ce qui indique que l'intensité du courant qui restait avant ce potentiel, très petite et presque constante (10^{-8}–10^{-7} volts) augmente vite. Avec une solution dix fois plus diluée, c'est-à-dire déci-normale en NaCl, nous observons que le point d'inflexion (*) se déplace d'environ 56 millivolts à droite vers un potentiel plus négatif, −1.90 volt. Selon la loi électrolytique de Faraday, toute augmentation du courant est due à la décomposition d'une matière présente dans la solution; or, l'accroissement subit du courant à −1.84 et à −1.90 volt est évidemment causé par la décomposition électrolytique de chlorure de sodium et c'est à ce potentiel que le sodium se dépose sur la cathode de mercure en y formant un amalgame très dilué. Aussi le potentiel de l'amalgame de sodium très dilué est-il environ −1.90 volt. Thermodynamiquement la déposition des ions monovalents d'une solution diluée dix fois doit être déplacée (à la température ordinaire) de 0.056 volt si l'électrolyse a lieu de manière réversible, sans causer aucun changement de concentration aux environs des électrodes. En effet, on trouve toujours que le dépôt de tous les ions monovalents (K, Na, Li, Rb, Cs, NH_4, Tl) suit le déplacement de −0.056 volt à la dilution dix fois, tandis que dans les cas des ions divalents (Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Zn, Co, Cd, Pb, Sn) le déplacement est de la moitié de cette valeur,

(*) En pratique, c'est le potentiel du point de contact d'une *tangente* à 45°.

soit -0.028 volt; pour l'indium (In) nous avons trouvé un déplacement d'un tiers de cette valeur (-0.018 volt) pour une solution étendue dix fois, complètement d'accord avec la théorie du dépôt électrolytique réversible.

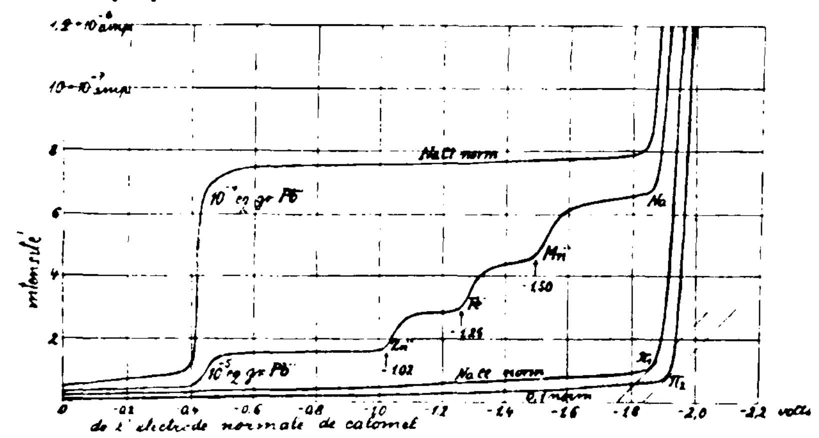


Fig. 5.

Pour que la goutte polarisée à un potentiel π soit en équilibre avec la solution de concentration $[Me^{n+}]$ en ions n-valents, il suffit qu'une très petite quantité des ions se dépose à la surface de la goutte, y formant un amalgame très dilué d'une concentration C. Le potentiel π de la goutte polarisée, c'est à dire amalgamée dans cette solution, est donc donnée par :

$$\pi = -\frac{RT}{nF} ln \frac{C \cdot K_{Me}}{[Me^{n+}]} \qquad (I)$$

Le courant d'électrolyse doit être équivalent à la quantité C qui se dépose continuellement à la surface des gouttes de mercure. Or :

$$i = k \cdot C \qquad (II)$$

des formules (I) et (II) on tire :

$$i = k' \cdot e^{\frac{-\pi \cdot n \cdot F}{RT}} [Me^{n+}]$$

qui donne i en fonction de π et montre que la courbe de polarisation doit être une exponentielle.

Pour trouver le déplacement de la courbe quand on change la concentration des ions de C_1 en C_2 considérons deux tangentes parallèles sur les deux courbes qui correspondent aux concentrations C_1 et C_2 et marquons par π_1 et π_2 les potentiels de leurs points de contact (voir *fig. 5*). Nous avons :

$$\frac{di}{d\pi} = k' \cdot e^{\frac{-\pi_1 nF}{RT}} \cdot C_1 \cdot \left(\frac{-n \cdot F}{RT}\right) = k' \cdot e^{\frac{-\pi_2 nF}{RT}} \cdot C_2 \cdot \left(\frac{-nF}{RT}\right)$$

d'où la différence des potentiels c'est-à-dire le déplacement de la courbe est donné par :

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

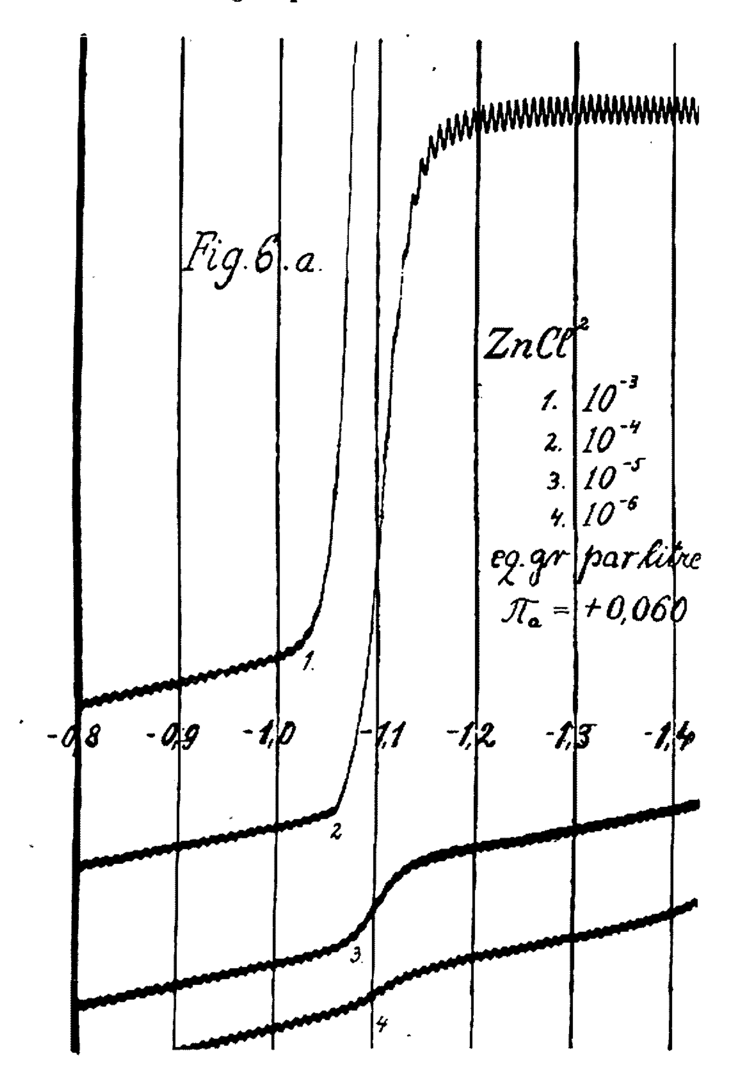
Egalement on peut déduire la même loi logarithmique de déplacement non seulement pour le cas où les ions se déposent sur la cathode mais aussi pour toutes les réductions, soit celles où les ions changent leur valence sans se déposer (par ex. $\dddot{Cr} \rightarrow Cr$, $\ddddot{Sn} \rightarrow \ddot{Sn}$), soit celles des molécules des composés organiques (par ex. nitrobenzène).

On voit que la formule des déplacements des points équitangentiels (*) des courbes de polarisation coïncide exactement avec celle du changement des potentiels des piles de concentration ou des électrodes d'oxydation et de réduction. On peut donc utiliser cette méthode pour étudier les équilibres et les énergies libres des ions comme dans les procédés potentiométriques, mais avec une application plus étendue; car la méthode avec la cathode à gouttes est également applicable pour les métaux très positifs et facilement attaqués par l'eau comme pour les métaux alcalins, alcalino-terreux et pour les terres rares, les métaux du groupe de fer et autres, que leur passivité ne permet pas d'utiliser pour former des piles de concentration. Elle peut servir à étudier les solutions non aqueuses, aussi bien qu'à suivre les réductions des composés inorganiques et organiques dans les solutions les plus diverses. De même, on peut s'en servir en cas de solutions beaucoup plus diluées que celles que la méthode potentiométrique permet d'étudier.

Courant de saturation. — Quand la quantité de la matière réductible dans la solution est trop petite (10^{-5}-10^{-4} eq. gr. par litre), la perte des ions dans la proximité de la cathode, causée par leur dépôt, est relativement considérable, et on voit nettement sur les courbes de polarisation (*fig. 6*) le « courant de saturation » : à partir de ce point l'intensité du courant dépend seulement de la vitesse de diffusion des ions vers la cathode, étant indépendante du potentiel de polarisation. Bien que ces formations de « vagues » représentent la limite de la réversibilité du processus cathodique, ces phénomènes du courant de saturation sont très caractéristiques pour les métaux. C'est par leur position qu'on peut identifier les petites traces des métaux en solution; de la hauteur des vagues on déduit leur concentration. Ajoutons par ex. 10^{-4} éq. gr. par litre d'une combinaison de plomb dans la solution de chlorure de sodium (*fig. 5*). Un galvanomètre de sensibililité 3.10^{-9} donne sur le polarogramme (vers -0.400 volt) une vague très distincte d'une hauteur de 16 cm ; avec 10^{-5} éq. gr. on obtient une vague 10 fois plus petite (1,6 cm), pour un potentiel de 0.430 volt. Ainsi, on peut doser les matières à 10^{-6} eq. gr. près. Une autre addition de zinc ou du fer produit les vagues respectivement à -1,020 volt et à -1,250 volt. Dans le cas où des petites traces de matières réductibles se trouvent en solu-

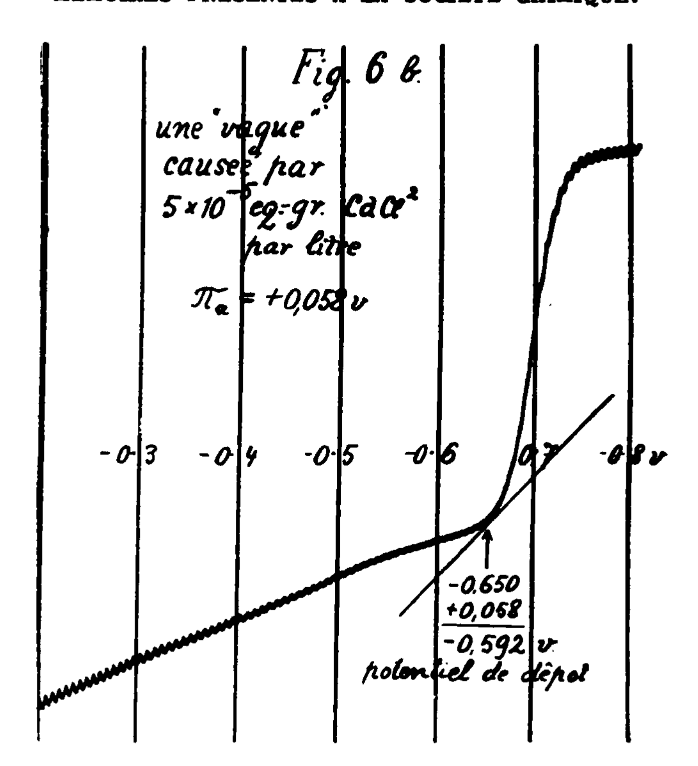
(*) En pratique, tangents à 45°.

tion, de pareilles vagues sont observées, provenant des combinaisons minérales ou organiques.



Il est donc possible de déterminer les impuretés présentes dans une solution jusqu'à 10^{-6} éq. gr. par litre près, de la position et des dimensions des « vagues » sur la courbe polarographique avec environ 10 cc. de solution dont rien n'est perdu ni souillé.

Applications. — Théoriques : Les processus réversibles, dont l'électrolyse avec la cathode à gouttes est le siège, concernent seulement la partie de la matière suspendue dans la solution qui est en solution vraie. On peut donc obtenir des indications exactes sur les équilibres des concentrations ioniques libres ou complexes. Pour



s'assurer des résultats ainsi déduits, une étude sur l'amphotérité de l'oxyde plombeux a été faite par Mlle Kadlcova (2). Les potentiels de dépôt dans les solutions plombeuses suivent la loi logarithmique de leurs concentrations ainsi que pour les solutions d'oxyde plombeux dans les solutions alcalines. Quand le potentiel de dépôt du plomb pour une solution normale est -0.273 volt et celui d'une solution normale de l'hydroxyde de sodium saturée avec l'oxyde plombeux est -0.669 volt, le produit basique de solubilité, c.-à-d. $[Pb^{\cdot\cdot}].[OH']^2 = K_B = 2.2 \times 10^{-14}$.

Les courbes obtenues avec les solutions alcalines non saturées par l'oxyde plombeux prouvent que « l'acide plombeux » est monobasique et formé selon la réaction :

$$Pb^{\cdot\cdot} + 3OH' \rightarrow [Pb(OH)_3]'$$

dont la « constante de complexité » :

$$K_{compl.} = \frac{[Pb(OH)'_3]}{[Pb^{\cdot\cdot}].[OH']^3} = 1.4 \times 10^{12}$$

et le produit acide de solubilité, c'est-à-dire $[H^{\cdot}].[Pb(OH)_3'] = K_A = 3 \times 10^{-16}$.

La première constante peut être calculée aussi des piles de con-

(2) *Journ. chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 1924.

centration du plomb (Glasstone (2)) en accord avec les résultats obtenus; mais les autres constantes ne peuvent être calculées au moyen d'une pile de concentration.

D'autres cas d'amphotérité, étudiés par cette méthode, mais qui n'ont pu être suivis potentiométriquement à cause de passivité, avec les piles de concentration, sont ceux des hydroxydes de l'étain (19), du zinc (3) et de l'indium (9). La table suivante donne les résultats ainsi obtenus :

Hydroxyde	K_B	K_A	$K_{compl.}$
$Pb(OH)^2$	2.2×10^{-14}	3×10^{-16}	1.4×10^{-12}
$Sn(OH)^2$	2.8×10^{-28}	1.2×10^{-17}	4×10^{-24}
$Zn(OH)^2$	1×10^{-16}	4.3×10^{-16}	2.3×10^{-14}
$In(OH)^3$	10^{-35}	2.5×10^{-19}	10^{-31}

L'étude des solutions des chromates alcalins montre que toute la quantité de l'hydroxyde de chrome est dans l'état colloïdal, tandis que les hydroxydes de nickel, de cobalt, de fer, de cadmium, de cuivre, de bismuth et de mercure sont nettement amphotères à l'état divalent, maintenu par l'atmosphère d'hydrogène.

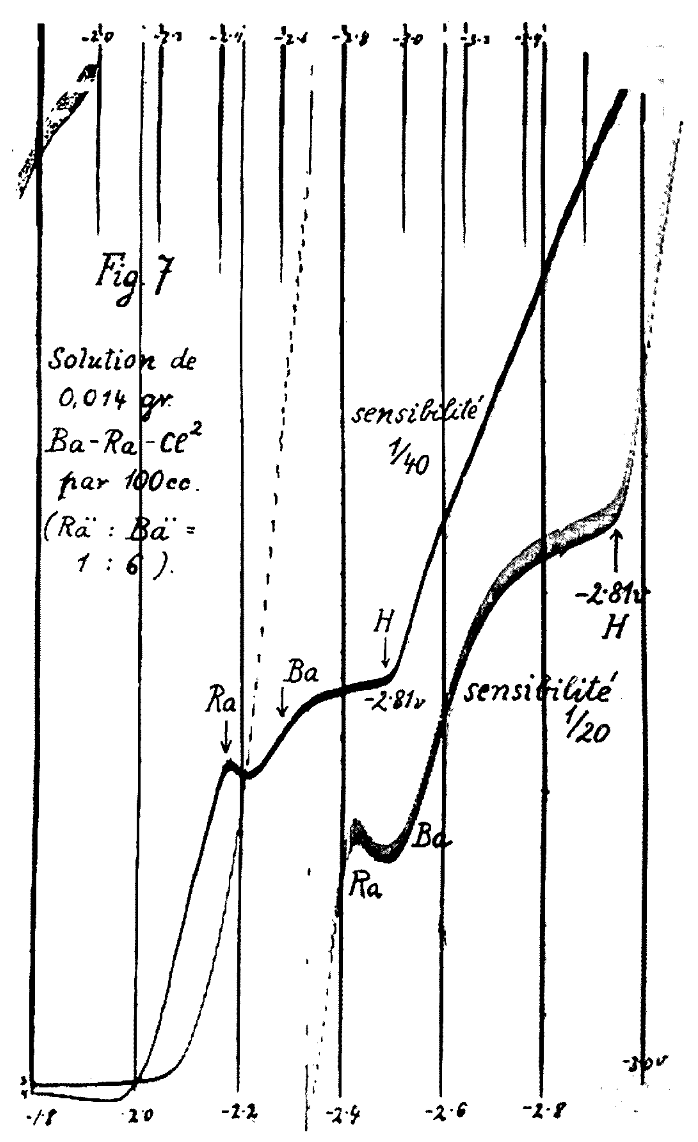
Avec cet appareil on peut étudier plusieurs autres cas de complexité; notamment ceux des complexes cyanurés, ammoniacaux, oxaliques et autres. On voit par exemple que le potassium se dépose bien avant le fer d'une solution de ferro-cyanure de potassium, que le nickel est déposé après le cobalt de leurs solutions complexes cyanurées, que l'ammoniac donne des complexes nets avec les ions de manganèse, de nickel, de cobalt, et que le plomb est soluble dans l'acide sulfurique concentré.

Solubilité. — Pour rechercher la solubilité des combinaisons peu solubles, la méthode promet des résultats très distincts ; en ajoutant par exemple de l'oxyde mercurique ou du calomel dans une solution quelconque ou de l'acide tungstique dans une solution faiblement acide, on obtient des vagues très grandes. C'est ce qui indique quantitativement le degré de solubilité.

Dépôt des ions d'hydrogène. — Le dégagement d'hydrogène sur la cathode à gouttes de mercure présente un cas tout à fait différent des autres dépôts. Ici on ne peut pas observer la loi de déplacement de 0,056 volt pour la dilution au dixième, mais des déplacements deux fois plus grands. Ce comportement anormal n'est pas difficile à comprendre lorsqu'on se souvient de la « surtension » de dégagement d'hydrogène, si excessive sur la cathode de mercure, qui va intervenir ici. En fait, la cathode à gouttes est bien adaptée à l'étude du phénomène de la surtension, étant l'unique dispositif permettant de suivre la variation de la surtension, soit avec la concentration, soit avec la température. Les données expérimentales, que le changement de la concentration *(c)* des ions d'hydrogène (de c_1 à c_2) donne lieu à un déplacement de potentiel égal à $2\,R\,T$ *og* c_1/c_2, furent interprétées par l'auteur au moyen de l'hypothèse

suivante : Les ions d'hydrogène de la solution au voisinage de la cathode catalysent la formation d'hydrogène moléculaire en se réunissant à la surface de la cathode avec les atomes d'hydrogène chargés négativement, suivant la réaction : $H^{+} + H' \rightarrow H^{2}$.

Cette théorie laisse prévoir qu'un dégagement direct de l'hydrogène serait presque impossible dans le milieu alcalin ; en fait, il était observé que dans ces conditions aucune augmentation du courant ne se produit après le dépôt du cation alcalin jusqu'à — 2.8 volts (*fig.* 7). A partir de ce point, une nouvelle augmenta-



tion de l'intensité indique que les atomes d'hydrogène — tirés des ions de l'hydroxyle — se déposent sans se réunir en molécules, c'est-à-dire en formant un véritable amalgame d'hydrogène.

D'autre part, dans un milieu acide, le dépôt d'hydrogène cause la formation de vagues selon la sensibilité du galvanomètre et la concentration des ions libres. Les acides faibles et les solutions « tampon » donnent des vagues dont les dimensions correspondent à la concentration totale de la réserve d'acidité — non seulement aux ions libres, — mais les potentiels du dépôt sont déterminés par les logarithmes des ions libres. On peut donc suivre la dissociation des acides faibles, par exemple celle de l'acide borique, de l'acide carbonique ou de l'hydrogène sulfuré (10).

L'influence des anions, traitée spécialement par M. Gosman (21) a montré que les anions sans aucune influence sur les procédés cathodiques sont ceux des chlorures, bromures, iodures, sulfates hydroxydes, phosphates, carbonates, cyanures, acétates, oxalates. Mais les anions réductibles, comme les nitrates, les nitrites, les chlorates, les permanganates causent une augmentation du courant considérable à partir d'une certaine force électromotrice. Ils sont réduits, soit directement, soit indirectement par l'hydrogène de la cathode. Pour éliminer les troubles, il faut éviter les traces des ions de nitrate, car ceux-ci compliquent les processus cathodiques.

Un cas intéressant se présente avec les solutions acides des sulfites : le gaz sulfureux est réduit sur la cathode en hydrosulfite dont la formule double (S^2O^4) est confirmée par les déplacements des potentiels de réduction.

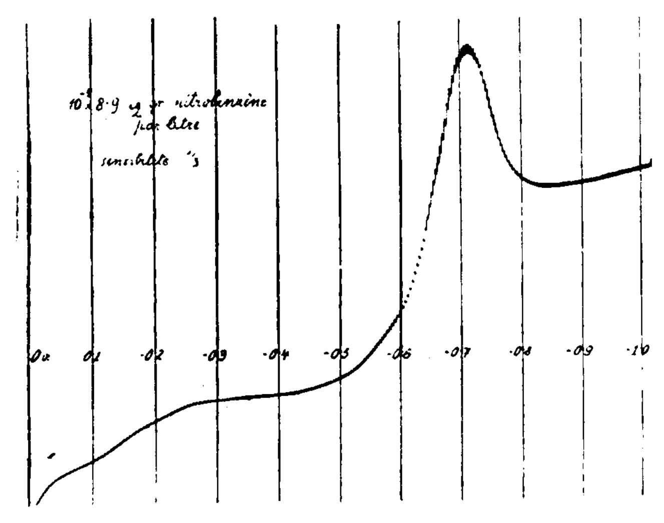
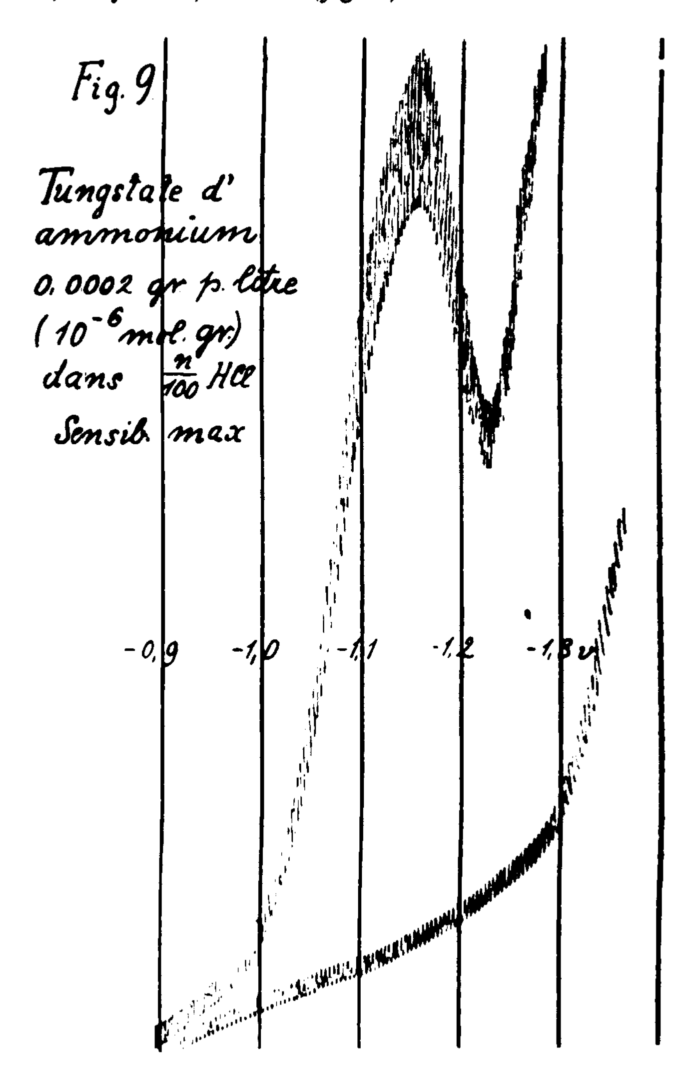


Fig 8.

Le phénomène des maxima (« électro-désorption »). — Les vagues sur la courbe polarographique sont souvent déformées en un maximum plus ou moins marqué. Ce phénomène qui était décrit pour la

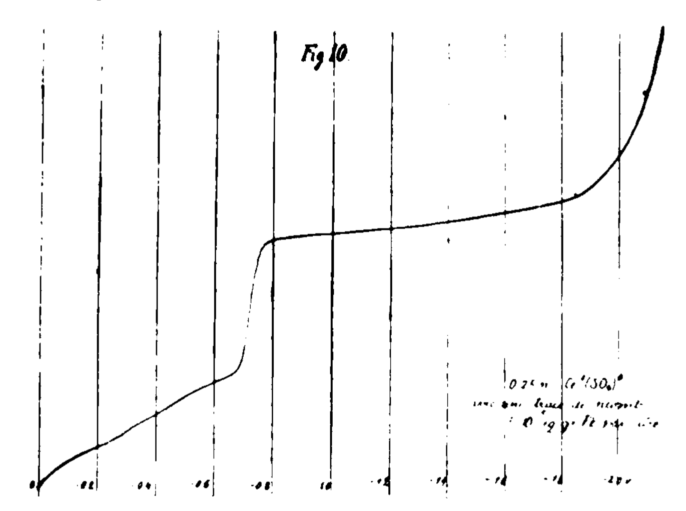
première fois par M. Shikata (7) avec les solutions du nitrobenxène (*fig.* 8), est maintenant reconnu comme général. Non seulement les matières organiques, comme la quinine (20), mais la plupart des métaux montrent sur leurs courbes de réduction ou de dépôt des maxima très nets. On a trouvé des maxima sur les courbes de dépôt des métaux : argent (18), nickel, plomb, zinc, manganèse, fer, thallium, radium et sur les courbes de réduction de : tungstène, arsenic, molybdène, uranium (*fig.* 9).



Dans quelques cas, il semble qu'un certain degré d'acidité soit nécessaire pour faire apparaître la forme aiguë. Lorsque l'acidité

diminue, le maximum des courbes s'aplatit et les vagues prennent leurs formes normales. D'autre part, une petite concentration des ions polyvalents (de baryum, mercure, aluminium, lanthane) supprime les maxima. La décroissance du courant de saturation pendant l'augmentation continuelle de la force de polarisation (c'est-à-dire, un maximum) n'a lieu que dans les cas où la concentration de la matière réductible à la surface des gouttes diminue. Pour expliquer cette diminution, il faut donc supposer que le potentiel cathodique après le maximum cause une désorption de la matière autour de la cathode. Or, nous avons là un cas de l'électrodésorption, autrement dit une rupture de l'adsorption à la suite de l'application d'un certain potentiel cathodique. La grandeur du maximum ne donne pas dans ce cas une mesure pour la concentration de la matière en solution ; elle change selon la concentration de la couche superficiale la plus proche de la goutte. C'est par ce phénomène que quelques matières, même en petites traces, ont un maximum très net ; ainsi le tungstène, dont la présence de 10^{-6} éq. gr. par litre produit un maximum d'une hauteur de 8 cm. (*fig.* 9). Sans doute, l'existence des maxima doit être utile pour constater des impuretés présentes dans les solutions et — du point de vue théorique — peut nous informer des potentiels d'adsorption des substances donnant lieu à des actions de surfaces.

II. *Applications pratiques.* — Une application pratique à laquelle cette méthode est bien adaptée est l'examen des impuretés des corps dits « purs » ; dans ce but une solution aqueuse concentrée du corps « pur » est électrolysée avec la cathode à gouttes. Le polarogramme ainsi obtenu montre directement les impuretés (voir *fig.* 10) jusqu'à 1 : 500.000.



La méthode peut servir également à l'analyse des mélanges; dans ce cas il faut diluer la solution pour avoir les corps divers dans une concentration d'environ 10^{-4} mol.-gr. par litre et déter-

miner d'après les polarogrammes les potentiels des différentes vagues. Mais on ne peut utiliser cette méthode en présence de plusieurs corps réductibles, car souvent les vagues se rapprochent ou se superposent comme par exemple celles du thallium, du plomb et de l'étain; de l'indium et du cadmium: du zinc et du nickel. Leur identification avec l'emploi d'une seule solution devient impossible. Pour résoudre ces cas compliqués il faut examiner les polarogrammes des quatre solutions suivantes du même corps ;

1° La solution faiblement acide ou neutre ;

2° La solution rendue alcaline par 1 gr. d'hydroxyde de sodium (en 20 cc.);

3° Une solution originale additionnée d'ammoniaque ;

4° La solution originale additionnée de 1 gr. de cyanure de potassium.

Il y a des éléments qui forment des complexes avec les corps ajoutés et d'autres qui sont précipités par eux. Dans le cas des complexes, un déplacement de potentiel sera observé sur les courbes, en cas de précipitation les vagues disparaissent. On a constaté que le plomb, le thallium et l'étain présent en 10^{-4} éq. gr par litre donnent des vagues coïncidant à 0,4 volt environ ; après une addition d'hydroxyde de sodium la vague due au thallium ne change pas, celle du plomb est déplacée de 0,34 volt et la vague de l'étain de 0,61 volt.

En pratique, un cas simple se présente dans l'analyse des météorites, leurs principaux constituants, le cuivre, le nickel, le cobalt étant plus nobles que le fer ; on distingue 1 : 100.000 de nickel dans le cobalt en solution neutre ; en ajoutant du cyanure de potassium dans la solution, on obtient des complexes de nickel et de cobalt, assez différents dans leur stabilité ; ici, la combinaison de cobalt est moins stable que celle de nickel, qui par conséquent se dépose

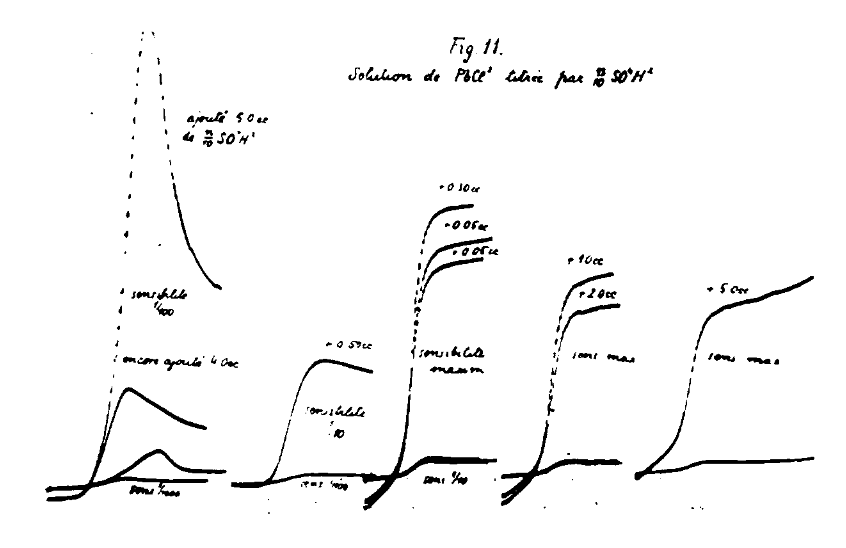


Fig. 11.
Solution de $PbCl^2$ titrée par $\frac{n}{10}$ SO^4H^2

des cyanures à un potentiel plus négatif que le cobalt. On peut donc déterminer également 1 : 100.000 de cobalt dans le nickel.

Le fait que la hauteur de la « vague » indique la quantité (très petite) de la matière en solution (10^{-5}-10^{-6} éq. gr. par litre) peut être utilisé comme indicateur pour déterminer la fin d'un titrage volumétrique. Dans cette application on ajoute la solution précipitante (par exemple l'acide sulfurique dilué) d'une concentration connue à l'aide d'une burette à la solution titrée (par exemple du sel plombeux) qui se trouve dans la fiole électrolytique. Les diminutions du courant de saturation sur les courbes polarographiques indiquent approximativement la concentration du métal (ici du plomb), mais la fin de la précipitation est exactement déterminable par l'arrêt du décroissement de la vague (avec la précision des titrages potentiométriques, c'est-à-dire sur 0,1 0/0) (*fig. 11*).

Plusieurs applications micro-analytiques ont été utilisées par M. Prat (27) pour suivre la diminution des matières réductibles dans les solutions physiologiques pendant la nutrition des plantes ; quelques autres applications biologiques sont à l'essai.

Limites de sensibilité. — En général, les traces des constituants plus nobles, c'est-à-dire de ceux qui se déposent avant le constituant prédominant, sont nettement visibles jusqu'à 1 : 100.000 ; les impuretés « moins nobles » peuvent être déterminées seulement au delà de 2 0 0. On distingue donc les traces de baryum dans le strontium, mais pas inversement et, d'une manière analogue, on peut observer la présence du radium dans les sels de baryum, parce que le radium se dépose un peu plus tôt que le baryum en donnant un maximum caractéristique (*fig.* 7).

Il est évident que la sensibilité dépend en première ligne de la sensibilité du galvanomètre qui doit avoir 1 mm. de déviation pour 10^{-8}-10^{-9} ampères. Avec la sensibilité de 3.10^{-9} la hauteur d'une vague polarographique due à la concentration de 10^{-4} éq. gr. par litre est environ 16 cm. (cette mesure varie faiblement avec la vitesse des gouttes) ; on peut donc facilement distinguer 10^{-5} éq. gr. par litre et noter même 10^{-6} éq. gr. l. de la matière réductible présente en solution. Dans les cas où les combinaisons ne sont pas hydrolysées, comme par exemple les sels de plomb, de thallium, de cadmium, de manganèse, l'électrolyse polarographique aux températures plus élevées (50-90°) acquiert une sensibilité 4-6 fois plus grande, causée par l'augmentation du courant de saturation par suite de l'accroissement de la vitesse de diffusion des ions vers la cathode. M. Nejedly qui étudia ces relations, constata le plomb jusqu'à 10^{-7} éq. gr. par litre près, c'est-à-dire que dans la quantité de 10 cc. employée par l'expérience (même 2 cc. suffisent), on peut déterminer un dix-millionième de gramme (un dix-millième d'un milligramme). Les substances donnant lieu à des actions de surface qui forment des maxima, comme W, Mo, U sont très nettement perceptibles à la concentration 10^{-6}.

En faisant la comparaison de la sensibilité atteinte par cette méthode avec celle de la méthode spectrochimique, on trouve plusieurs cas où la méthode polarographique est plus sensible que les spectres optiques. On a trouvé par exemple, que pour l'indium la

méthode polarographique est 50 fois, pour le molybdène 100 fois, et pour le tungstène 10.000 fois plus sensible que le spectre optique. D'autre part, il y a des corps qui sont très faciles à observer spectrochimiquement, mais sans effet sur la cathode à gouttes (comme par exemple, le silicium, le zirconium), ou d'autres, impossibles à mesurer à cause de leur extrême noblesse (leur potentiel de dépôt est très positif) comme l'argent, l'or, le mercure.

La table suivante donne les potentiels de dépôt des métaux et des radicaux qui ont été étudiés jusqu'à présent :

I	II	III	IV	V	VI
Combinaison du métal	Potentiels de dépôt d'une solution molaire π	des traces (solut. neutre)	des traces (solut. alcaline)	P. E potentiel électrolytique normal	A affinité pour le mercure
Li........	— 2,023 v.	»	»	— 3,304 v.	1,281
Ca........	— 2,023	»	»	— 3,05	1,03
Mg......	— 1,903	»	»	?	»
K.........	1,883	»	»	— 2,998	1,138
Sr........	— 1,863	»	»	?	»
Na........	— 1,860	»	»	— 3,208	1,325
Cs........	— 1,837	»	»	?	»
Rb........	— 1,796	»	»	— 3,205	1,409
NH^4......	— 1,787	»	»	?	»
$N(CH^3)^4$...	— 1,880	»	»	?	»
$N(C^2H^5)^4$..	— 1,936	»	»	?	»
Ba........	— 1,814	»	»	?	»
Cr''.......	(— 1,12)	— 1,585 v.	»	?	»
Mn''.......	— 1,326	— 1,500	»	— 1,357	0,031
Fe''.......	— 1,114	— 1,272	— 1,53 v.	— 0,744	0,400
H........	— 1,10	— 1,54	»	»	»
Co.......	(— 0,9)	— 1,200	— 1,41	?	»
Ni........	0,7)	— 1,060	»	?	»
Zn........	— 0,865	— 1,020	— 1,38	— 1,043	0,678
In'''.......	— 0,503	— 0,600	1,10	— 0,660	0,156
Cd........	— 0,348	0,590	— 0,80	— 0,683	0,335
Sn''.......	— 0,285	— 0,410	— 1,15	— 0,429	0,134
Pb'.......	— 0,264	— 0,430	— 0,78	— 0,415	0,151
Tl'........	— 0,151	— 0,432	0,432	0,613	0,462
As........	— 0,1)	(— 0,5)	»	»	»
Sb........	— 0,04	— 0,180	(— 1,2)	»	»
Bi........	± 0,00	— 0,140	(— 0,65)	»	»
Cu''.......	+ 0,210	+ 0,050	?	+ 0,60	0,150

Dans cette table les numéros de la colonne III indiquent les potentiels des vagues dues aux dernières traces (10^{-5} gr. éq.) d'une solution neutre ou faiblement acide ; la colonne IV donne les potentiels des vagues dues aux traces dans une solution alcaline normale.

La colonne V, désignée P. E. contient les « potentiels électrolytiques normaux », ce qui veut dire les potentiels d'équilibre des ions (de concentration un ion-gramme par litre) avec leurs métaux ; ce sont donc aussi les potentiels de dépôt des ions de solutions moléculaires sur une cathode de leurs métaux respectifs.

La dernière colonne (VI) donne la différence entre le potentiel de dépôt, π, sur la cathode de mercure (col. II) et celui (P. E.) sur la cathode d'un métal indifférent (col. V). Thermodynamiquement cette différence, π — P. E., exprime l'affinité des métaux (col. I) pour le mercure, en désignant l'énergie libre de leurs combinaisons pendant l'amalgamation (pour expliquer la valeur négative dans le cas du fer, voir *Comptes Rendus*, t. **183**, p. 125) ; l'affinité est ici exprimée en volt-faraday (v. F. = 23.060 cal.).

Liste des travaux publiés :

(1) J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1922, t. **16**, p. 256.
(2) J. Heyrovsky, *Phil. Mag.*, 1923, t. **45**, p. 303.
(3) J. Heyrovsky, *Trans. Farad. Soc.*, 1924, t. **19**, p. 692.
(4) J. Heyrovsky, *Trans. Farad. Soc.*, 1924, t. **19**, p. 785.
(5) M. Shikata, *Trans. Farad. Soc.*, 1924, t. **19**, p. 721.
(6) M. Shikata, *Trans. Farad. Soc.*, 1925, t. **21**, p. 42.
(7) M. Shikata, *Trans. Farad. Soc.*, 1925, t. **21**, p. 53.
(8) J. Heyrovsky, *C. R.*, p. 1924, t. **179**, 1044, 1267.
(9) J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1925, t. **19**, p. 168.
(10) P. Herasymenko, *Chem. Listy*, 1925, t. **19**, p. 172.
(11) J. Heyrovsky, *Rec. tr. ch. P.-B.*, 1925, t. **46**, p. 488.
(12) J. Heyrovsky et M. Shikata, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 496.
(13) J. Heyrovsky, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 499.
(14) P. Herasymenko, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 503.
(15) V. Bayerle, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 514.
(16) J. Brezina, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 520.
(17) M. V. Emelianova, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 528.
(18) E. B. Sanigar, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 549.
(19) J. Smrz, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 589.
(20) W. Podrouzek, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 591.
(21) B. A. Gosman, *Rec. tr. ch. P.-B.*, p. 600.
(22) V. Dolejsek et J. Heyrovsky, *Nature*, 1925, t. **116**, p. 782.
(23) J. Heyrovsky, *Nature*, 1926, t. **117**, p. 16.
(24) V. Dolejsek et J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1926, t. **20**, p. 4.
(25) M. Shikata et I. Tachi, *Proc. Imp. Academ. Tokio*, 1926, t. **2**, n° p. 226.
(26) J. Heyrovsky, *Chem. Listy*, 1926, t. **20**, p. 122.
(27) S. Prat, *Biochem. Zeit.*, 1926, t. **175**, p. 268.
(28) J. Heyrovsky et B. Soucek, *C. R*, 1926, t. **183**, p. 125.

N° 121. — Les trichloracétates d'alcaloïdes. De l'emploi de l'acide trichloracétique en toxicologie. II. Recherche des alcaloïdes dans les viscères; par **M. G. FLORENCE.**

(23.7.1927.)

La propriété que possède l'acide trichloracétique de précipiter intégralement les albumines d'une part, et d'autre part, de se combiner aux alcaloïdes en donnant des sels solubles, on rend l'emploi particulièrement indiqué dans la recherche toxicologique.

Voici un certain nombre de techniques répondant aux cas les plus fréquents de la pratique.

A. — *Recherche d'un alcaloïde dans le lait.*

L'échantillon de lait est additionné dans un ballon à fond rond, d'une solution d'acide trichloracétique à 20 0/0 jusqu'à réaction franchement acide. La coagulation est immédiate. On porte le ballon au B.-M. jusqu'à l'obtention d'une température de 35°. Au bout de 15 minutes, on filtre et on lave le précipité avec une solution d'acide trichloracétique à 4 0/0. Le filtrat est généralement limpide. Parfois cependant il est troublé par une légère opalescence qui ne gêne en rien.

On épuise directement le liquide acide par de l'éther de pétrole. suivant la technique de Kohn Abrest (1). On épuise ensuite par de l'éther sulfuriquc bien exempt d'alcool. Cet épuisement doit être renouvelé deux ou trois fois. Dans les résidus de l'évaporation de l'éther acide, obtenus suivant la technique habituelle on trouve les glucosides : digitaline, strophantine et les barbiturates, véronal, etc. Ces résidus ainsi obtenus sont purs du premier jet et sont même directement pondérables.

La liqueur acide est alcalinisée par du bicarbonate de soude ou mieux de potasse. Dès l'obtention de la réaction alcaline on filtre rapidement sur laine de verre et on épuise la solution alcaline par de l'éther. On sait que ce solvant dissout mal la strychnine et la morphine. C'est pourquoi après cet épuisement, et tout l'éther étant chassé par un courant d'air obtenu à l'aide d'une trompe, on épuise au chloroforme qui dissout la strychnine.

B. — *Recherche d'un alcaloïde dans le sang.*

Le sang total ou le sérum est additionné par petites portions dans un mortier de son poids d'une solution d'acide trichloracétique à 20 0/0. On malaxe au pilon, et quand toutes les albumines sont coagulées, on transvase dans un ballon à fond rond. On porte la masse à 35°, au bain-marie pendant 15 minutes. On essore. Le filtrat est parfaitement limpide. Il est inutile d'épuiser le liquide acide par de l'éther de pétrole, et on peut passer immédiatement à son épuisement par l'éther. La marche de l'opération est identique à celle de l'exemple précédent.

(1) Ogier et Kohn Abrest, *Traité de Chimie Toxicologique*, t. 2.

C. — *Recherche d'un alcaloïde dans les viscères.*

Les viscères (300 gr.) finement broyés au hache-viande américain, sont additionnés petit à petit dans un mortier avec 200 gr. d'acide trichloracétique à 20 0/0. On malaxe au pilon juqu'à ce que toute la portion albuminoïde soit coagulée, ce qui se reconnaît facilement à la coloration de l'ensemble qui prend un aspect gris sale. On porte dans un ballon au bain-marie à 35° pendant 15 minutes et on essore. Le filtrat est parfaitement limpide. Cependant si la masse des viscères contenait une grande portion de tissu hépatique, il peut arriver que le filtrat soit légèrement coloré en jaune ou soit opalescent. Le coagulum resté sur l'essoreur est repris dans le mortier avec 100 cc. d'acide trichloracétique à 5 0/0 et est épuisé ensuite dans un presse-viande. On réunit les filtrats qui sont limpides.

On opère alors comme précédemment. Epuisement de la solution acide par l'éther de pétrole léger, puis par de l'éther. Epuisement après alcalinisation par le bicarbonate de potasse, par de l'éther et du chloroforme.

On peut d'ailleurs avec le filtrat pratiquer la technique de Dragendorff, qui, comme chacun sait, consiste à épuiser systématiquement la liqueur acide avec le pétrole léger, la benzine et le chloroforme et la liqueur alcalinisée par l'ammoniaque par le pétrole léger, la benzine, le chloroforme, et l'alcool amylique.

Cette technique nous a donné d'excellents résultats.

Nous avons pratiqué les essais suivants :

1° 200 gr. de lait ont été additionnés de 0,240 de quinine. Après précipitation de la caséine par l'acide trichloracétique et épuisement de la solution alcalinisée par de l'éther, nous avons récolté : 0,218 de quinine pure. Rendement, 91 0/0;

2° Dans 100 cc. de sérum de cheval, nous avons ajouté X gouttes d'aniline. Le sérum a été traité comme il a été dit précédemment. Après épuisement par l'éther de la solution alcaline, nous avons obtenu un résidu huileux, à odeur d'aniline très nette, qui nous a donné les magnifiques réactions de ce corps;

3° Dans 200 gr. d'organes (foie et rein de cheval) hachés à la machine américaine, nous avons ajouté 0,121 de strychnine. Les organes ont été traités comme il a été dit précédemment. Le chloroforme ayant épuisé la solution alcalinisée par du bicarbonate de potasse, a abandonné 0,107 de strychnine parfaitement cristallisée. Rendement 89 0/0;

4° Dans 100 cc. de sérum de cheval, nous avons ajouté 0,110 de véronal. La liqueur acide obtenue en traitant le sérum par la méthode habituelle a abandonné à l'éther 0,0925 de véronal = 84 0/0.

Nous avons administré à un chien de 10kg,500, 0.10 de strychnine dans une boulette de viande. Au bout de 10 m. l'animal présente les premiers symptômes d'intoxication qui vont en progressant très rapidement. Au bout de 20 m. l'animal meurt avec des crises convulsives très prononcées. 24 heures après la mort, nous retirons le foie, dont nous prélevons 150 grammes. On pratique l'extraction suivant la méthode décrite. On épuise la solution alcalinisée par du chloroforme qui abandonne 0,0041 de strychnine bien cristallisée,

sur laquelle il nous est possible de faire sans autre purification, toutes les réactions de cet alcaloïde et cela avec une très grande netteté.

La technique semble donc générale. Sa simplicité, sa rapidité et son exactitude nous permettront d'entreprendre une série de recherches, en particulier sur les produits alcalins de la putréfaction des viscères, et sur la fixation de certains poisons organiques dans les organes. Nous nous proposons de poursuivre cette étude.

(Travail du laboratoire de Chimie biologique et médicale de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 122. — Quelques perfectionnements à la technique des distillations dans le vide; par M. Marcel DEMONTVIGNIER.

(21.5.1927.)

La distillation sous pression réduite est aujourd'hui très employée dans les laboratoires de chimie organique, à cause des avantages qu'elle présente : abaissement des points d'ébullition et diminution des risques d'oxydation des produits.

Nous nous proposons dans ce mémoire de présenter un appareil d'aspiration et un manomètre que nous croyons propres à perfectionner cette technique. Il ne s'agit d'ailleurs que d'adaptations au problème de la distillation dans le vide de deux dispositifs déjà connus : l'éjecteur à vapeur de mercure et la jauge de Mac Leod. Avant de passer à leur description, nous rappellerons brièvement l'état de la question des pompes et manomètres employés couramment dans la distillation sous pression réduite.

Les conditions que doit remplir un appareil d'aspiration destiné à cet usage sont assez nombreuses : il doit être simple, peu coûteux, avoir un débit élevé de manière à pouvoir maintenir un vide suffisant malgré les fuites inévitables, recevoir sans dommage les dégagements de gaz corrosifs qui peuvent se produire, et pouvoir se nettoyer facilement si des produits entraînables viennent à y distiller. La trompe à eau satisfait bien à ces diverses conditions, mais elle ne permet pas d'abaisser la pression au-dessous de 8 mm. de mercure. Quand on désire une pression inférieure à cette limite, il devient nécessaire d'employer des pompes à piston et joints d'huile, qui sont coûteuses et très sensibles à l'action des gaz corrosifs ou des vapeurs entraînées; le nettoyage en est très malaisé et si on veut les préserver de ces inconvénients, il faut placer sur le trajet de la canalisation un condenseur fortement refroidi, ce qui est une complication.

Quant au manomètre employé à la mesure de la pression, il doit satisfaire également à la condition d'un nettoyage facile; ce n'est pas le cas du manomètre tronqué employé généralement qui présente, en outre, une précision illusoire au-dessous de quelques millimètres, et qui se dérègle facilement par la pénétration de bulles d'air dans la chambre barométrique.

Éjecteur à vapeur de mercure. — Nous nous sommes proposé de

réaliser un éjecteur à vapeur de mercure permettant d'obtenir, à partir du vide préliminaire donné par une trompe à eau une pression réglable à volonté entre la pression donnée par celle-ci et 1/10 de millimètre ; cet intervalle de pression suffit largement aux besoins courants de la distillation dans le vide.

L'éjecteur à vapeur de mercure sous sa forme la plus répandue qui est la pompe à condensation de Langmuir répond à d'autres besoins ; il permet à partir d'un vide préparatoire de quelques dixièmes de mm. d'obtenir des pressions extrêmement basses. Toutefois, divers auteurs ont décrit des modèles d'éjecteurs à vapeur de mercure permettant d'utiliser comme vide prépararoire celui fourni par une trompe à eau.

Ch. Kraus (1), H. Stimson (2), H. Weiss, Dunoyer (3) ont décrit des formes d'éjecteurs permettant d'obtenir à partir du vide de la trompe à eau une pression de quelques dixièmes de millimètres, qu'on utilise comme vide préparatoire pour un second éjecteur permettant d'obtenir un vide très élevé.

M. Volmer (4) indique un dispositif de réalisation un peu délicate et donnant un vide de 0,01 mm. à partir d'un vide préliminaire de 15 mm.

Notre appareil se distingue des précédents en ce que nous n'avons pas cherché à réaliser la pression la plus faible possible; nous avons cherché, au contraire, à obtenir une pression stable et réglable à volonté ayant comme limite inférieure 1/10 de mm. de mercure environ. C'est ainsi que nous avons reconnu la nécessité de régulariser l'ébullition du mercure, par l'artifice bien connu de la rentrée d'air. Nous avons, en outre, apporté quelques modifications de détail à la forme adoptée généralement, en vue d'obtenir une plus grande robustesse.

L'appareil se compose (*fig.* 1) d'un petit ballon A contenant du mercure et portant latéralement un tube capillaire B pénétrant à travers la paroi. La partie inférieure de ce tube capillaire plonge dans le mercure ; la partie extérieure est effilée en une partie très étroite débouchant dans l'atmosphère. Cette partie est protégée contre les chocs et les poussières par un tube de verre C. Le ballon A est surmonté d'un tube calorifugé D soudé latéralement à sa partie supérieure à un tube E réuni au récipient à vider.

Le tube D est prolongé à l'intérieur du tube E par une tuyère recourbée F débouchant par un orifice de 2 mm. environ dans un tube rétréci G de 4 mm. de diamètre intérieur soudé au tube E. Le tube G s'élargit ensuite en une partie H. Une double enveloppe I est soudée par ses deux extrémités sur l'ensemble des tubes E G H ; elle porte deux tubes latéraux qui permettent d'y faire circuler de l'eau. Le tube H est prolongé à sa partie inférieure par un tube J recourbé en U permettant l'écoulement du mercure condensé. Enfin,

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, p. 2183.

(2) J. Washington, *Acad. Sciences.*, 1917, 7.477; l'appareil est également décrit dans la série d'articles de S. Dushman « Production and measurement of High vacua », G. E. R., 23, 6, 77.

(3) *C. R.*, 1926, t. 182, p. 686.

(4) *D. ch. G.*, 1919, t. 52, p. 804.

le tube J porte à sa partie supérieure un tube K réuni à la source de vide préparatoire.

Le fonctionnement est le suivant : Le mercure bout dans le

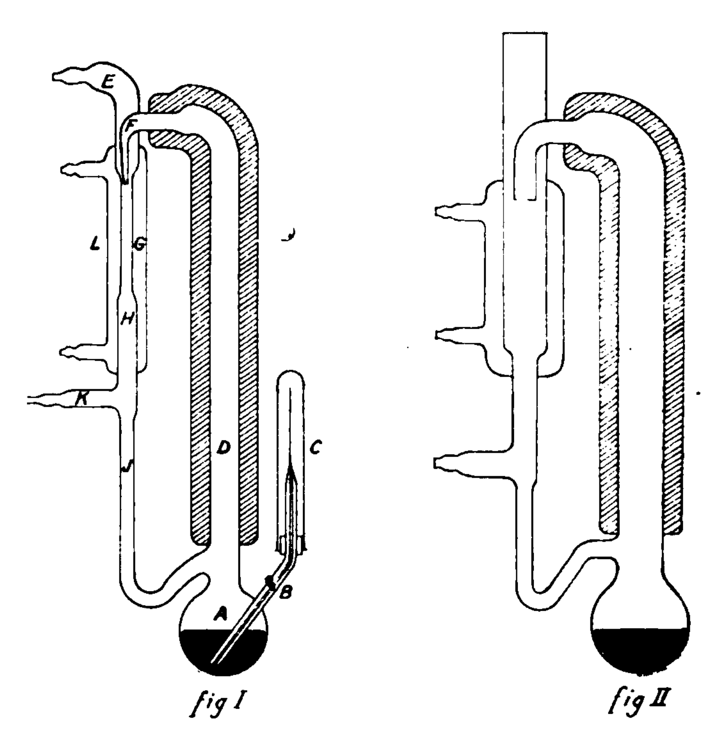


fig I *fig II*

ballon A qu'on chauffe par une flamme ; la vapeur formée s'élève dans le tube D et se trouve projetée par la tuyère F dans le tube G où elle se condense. L'air est entraîné par le courant de vapeur et ne peut le remonter, la pression limite obtenue dépend, pour une même valeur du vide préparatoire, de la pression sous laquelle débite la tuyère, cette pression étant mesurée par la dénivellation du mercure entre les deux branches du tube J.

On peut donc régler le vide obtenu en agissant simplement sur le chauffage du ballon A ; la dénivellation dans le tube J peut servir de repère pour ce réglage.

L'avantage du mode de construction précédent pour la tuyère F est de donner une grande solidité mécanique au tube E, tout en permettant la fermeture facile de la partie supérieure du réfrigérant évitant ainsi les risques de débordement de celui-ci.

L'appareil sous cette forme permet d'obtenir une pression réglable à volonté entre 1 mm. et celle donnée par la trompe à eau, par simple réglage du chauffage. En vue d'obtenir une pression aussi stable que possible, il est bon d'éviter par un bon calorifugeage l'influence des courants d'air sur le ballon A et sur la flamme chauffante ; on régularisera encore mieux la pression en plaçant sur la

canalisation un flacon d'une capacité de 1 litre environ servant de régulateur de pression. On peut ainsi effectuer sans difficulté les distillations sous pression réduite.

Le principe de la soudure latérale du tube F, employé dans cet appareil peut être appliqué également à la construction d'une pompe à vide élevé, on doit alors supprimer la rentrée d'air; nous avons ainsi réalisé un modèle permettant d'obtenir 10^{-5} mm. à partir d'un vide préliminaire de 0,7 mm. La tuyère F a alors un diamètre de 9 mm. et débouche dans un tube de 20 mm. La figure 2 représente ce modèle qui peut être combiné avec le précédent pour l'obtention d'un vide très élevé à partir du vide de la trompe à eau.

Jauge de Mac Leod pour la mesure des pressions de 0,1 à 20 mm.

La jauge de Mac Leod n'a pas été jusqu'ici employée à des mesures de pressions supérieures à 1 mm. de mercure; la plupart des modèles employés ne sont d'ailleurs pas adaptés à la pratique des distillations : leur étendue de graduation est trop faible, ils sont encombrants, difficiles à nettoyer ou comportent des robinets ou rodage, sources de perpétuels ennuis; enfin la durée d'une mesure faite avec ces appareils est trop longue.

Le modèle que nous présentons ici a été établi pour permettre la mesure des pressions comprises entre 0,1 et 20 mm. et suffit largement, par conséquent, aux besoins de la distillation sous pression réduite; il est peu encombrant, facile à nettoyer, ne comporte aucun rodage ou robinet et permet une mesure en 4 à 5 secondes; il s'adapte enfin sur un simple caoutchouc à vide en un point quelconque d'une canalisation.

La jauge se compose (*fig.* 3) d'un réservoir A auquel est soudé un tube capillaire B servant de chambre de compression et portant

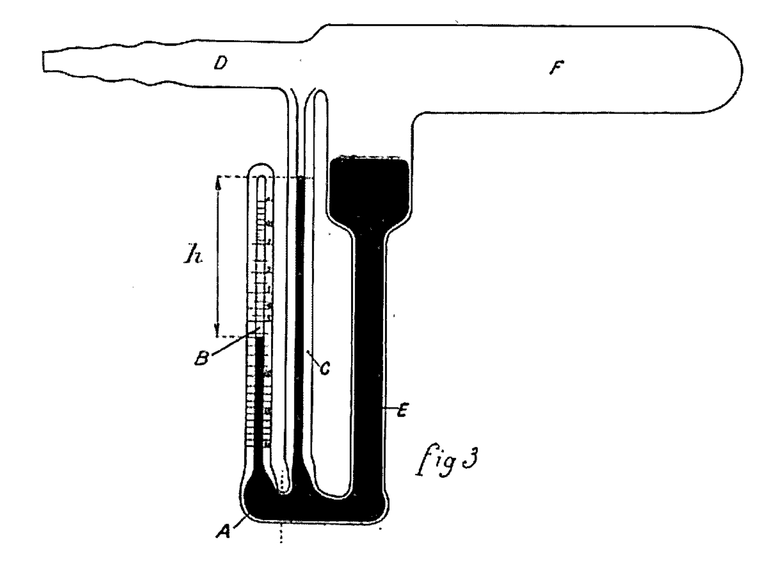


fig 3

les graduations. Un second tube capillaire C parallèle au premier et de même diamètre que celui-ci, soudé par l'une de ses extrémités à la naissance du réservoir A et par l'autre extrémité au tube réuni à la canalisation, sert de capillaire de comparaison.

Un tube E élargi à la partie supérieure réunit la partie inférieure du capillaire de comparaison au réservoir F.

L'extrémité du tube B est garnie d'un raccord à olives permettant de la faire pénétrer dans un caoutchouc à vide pris en dérivation sur la canalisation.

La manœuvre de l'appareil s'effectue de la manière suivante (*fig.* 4). Au repos la jauge est simplement suspendue au caoutchouc

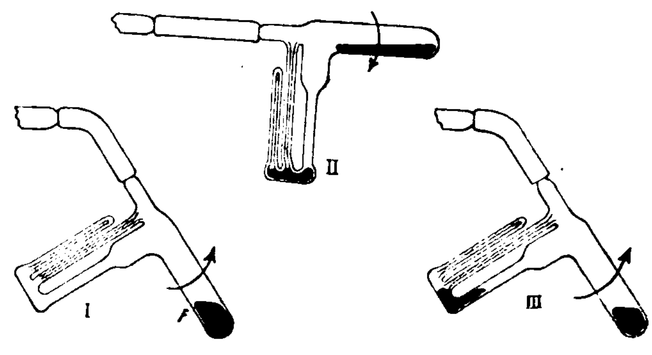


Fig. 4.

à vide dans la position I, tout le mercure étant dans la poche F. On soulève celle-ci, imprimant ainsi à la jauge un mouvement de rotation dans le sens de la flèche, jusqu'à la position II. Pour définir le volume emprisonné dans la chambre de compression, on revient en sens inverse jusqu'à la position III. Dans cette position, le réservoir A et le tube capillaire B sont en communication par le tube capillaire C avec la canalisation. Si alors on déplace la jauge dans le sens de la flèche figurée sur la position III, on isole dans la chambre de compression le volume de gaz limité par la ligne pointillée sur la figure 3. On continue alors le mouvement dans le même sens jusqu'à la position de la figure 3. La quantité totale de mercure est réglée de manière que dans cette position les tubes capillaires étant verticaux le mercure affleure au trait de repère tracé sur le tube C au même niveau moyen que le ménisque terminant l'extrémité supérieure du tube capillaire B.

Dans ces conditions, désignons par V le volume total du réservoir A et du tube capillaire B; par v le volume intérieur de 1 mm de ce dernier, par p la pression à mesurer, et par h la distance verticale entre le trait de repère tracé sur le capillaire C et le niveau auquel s'élève le mercure dans le tube B. Le volume V de gaz se trouvant initialement à pression p mm. de mercure se trouve maintenant comprimé au volume hv, sous la pression $(p + h)$ mm. de mercure. La dépression capillaire n'intervient pas puisque les 2 tubes capillaires B et C ont même diamètre intérieur. Nous avons

donc par application de la loi de Mariotte :

$$pV = hv(p + h) \qquad (1)$$

d'où :

$$p = \frac{h^2}{\frac{V}{v} - h} \qquad (2)$$

L'étalonnage de la jauge peut s'effectuer par deux méthodes :

1° On peut jauger par pesées de mercure d'une part le volume de mercure d'une longueur connue du tube capillaire B, d'où l'on déduit v et V ; cette dernière détermination est entachée d'une cause d'erreur provenant de la courbure du ménisque de mercure qui est inverse dans le cas de jaugeage de celle qu'on observe dans une mesure ;

2° On peut opérer par comparaison avec une autre étalonnée ou un bon manomètre à dénivellation placés sur la même canalisation : on obtient ainsi une valeur de h correspondant à une valeur de p. La formule (2) permet d'en déduire $\frac{V}{v}$.

Le rapport $\frac{V}{v}$ étant connu, la formule (1) permet de tracer la courbe $p = f(h)$, d'où l'on déduit les valeurs de h correspondant à diverses valeurs. On peut ainsi graduer le capillaire B de manière à permettre la lecture directe de la pression. On peut adopter, par exemple, pour une jauge de 0 à 20 mm. une graduation de dixième en dixième au-dessous du millimètre, de demi-millimètre en demi-millimètre pour les pressions entre 1 et 5 millimètres et de millimètre en millimètre entre 5 et 20 mm. Une telle graduation répartie sur une longueur de 70 mm. est parfaitement lisible dans toutes ses parties comme le montre la figure 3 qui représente la jauge en vraie grandeur. La quantité de mercure totale étant fixe et le tube capillaire étant plus ou moins rempli suivant la pression à mesurer, il en résulte des variations sur le niveau atteint par le mercure dans le tube C, et par suite des erreurs sur la lecture de la pression ; il est possible de rendre cette cause d'erreur négligeable : c'est le but de l'élargissement de la partie supérieure du tube E. En effet, la variation de niveau du mercure dans le C (ou dans le tube E) est égale à la variation de niveau dans le tube B multipliée par le rapport de la section de celui-ci à celle de la partie supérieure du tube E. On voit qu'on a intérêt à augmenter cette dernière pour diminuer la cause d'erreur. Pour la jauge représentée sur la figure 3, la variation de niveau du mercure dans le tube B pour l'étendue totale de la graduation a pour valeur 63 mm., le tube B a un diamètre intérieur de 2 mm. et la partie supérieure du tube E un diamètre de 20 mm. Le niveau du mercure dans le tube E pourra donc se déplacer au plus de $\frac{63 \times 2^2}{20^2} = 0{,}63$ mm.

Cette valeur étant faible vis-à-vis des dénivellations employées, on peut en conclure que l'erreur résultante est négligeable.

Nous pouvons d'ailleurs calculer exactement cette erreur : Sup-

posons qu'on ait réglé la quantité de mercure de manière que pour une certaine valeur de la pression, le mercure affleure exactement le trait de repère tracé sur le tube C. Supposons maintenant qu'on effectue la mesure d'une pression différente, plus grande par exemple; dans ces conditions, le volume de mercure contenu dans le capillaire sera moindre et il en résultera sur le niveau dans les tubes C et E une élévation *e*. Désignons alors par *p* la pression à mesurer, par *h* la dénivellation obtenue dans une mesure rigoureuse de la pression, par $h + \Delta h$ la dénivellation trouvée dans une mesure effectuée sans tenir compte de la variation de niveau C, et par $p + \Delta p$ la lecture correspondant sur l'échelle de la jauge à la hauteur $h + \Delta h$; Δp mesure l'erreur commise en ne tenant pas compte de la variation de niveau *e*.

On a alors les équations :

$$Vp = v(h + \Delta h)(p + h + \Delta h + e)$$

$$V(p + \Delta p) = v(h + \Delta h)(p + h + \Delta h)$$

La première exprime la loi de Mariotte, la second exprime selon l'équation (I) qu'à la hauteur de $h + \Delta h$ correspond la pression $p + \Delta p$:

On en déduit : $$\Delta p = \frac{v}{V}(h + \Delta h)e$$

Exemple : Supposons que pour une jauge ayant une longueur totale de capillaire de 65 mm., on ait réglé la quantité de mercure de façon à obtenir l'affleurement exact pour $h = 85$ mm. ; avec un capillaire de 2 mm. de diamètre intérieur et un élargissement du tube D à 20 mm. de diamètre intérieur, des variations de ± 30 mm sur *h* entraînent $e = \pm \frac{30 \times 2^2}{20^2} = \pm 0{,}3$ mm.

Cherchons les erreurs Δp correspondant aux extrémités de l'échelle.

Pour $h + \Delta h = 5$ mm. $\Delta p = \frac{1}{300} \times 5 \times 0{,}3 = 0{,}005$ mm. : la pression *p* correspondante étant de 0,1 mm. environ, on a une erreur relative de 5 0/0.

Pour $h + \Delta h = 65$ mm. $\Delta p = \frac{1}{300} \times 65 \times 3 = 0{,}065$; la pression correspondante étant 18 mm. environ, il en résulte pour l'erreur relative $\frac{0{,}065}{18} = \frac{1}{300}$ environ.

La cause d'erreur due aux variations du niveau du mercure dans le capillaire C est donc pratiquement éliminée par l'élargissement de la partie supérieure du tube E.

Une autre cause d'erreur peut provenir de l'altération du mercure de la jauge, elle est rendue négligeable par la véritable filtration que subit le mercure dans l'étranglement réunissant le tube capillaire C à la partie inférieure du tube E. L'expérience montre que les impuretés superficielles se déposent à cet endroit sur la paroi

Lorsque la jauge a servi longtemps, il est nécessaire de la nettoyer : un mélange de 10 parties d'eau et d'une partie d'acide fluorhydrique convient parfaitement à cet usage.

Enfin, une *précaution très importante*, et absolument nécessaire est l'*élimination de la vapeur d'eau de la canalisation dans laquelle on mesure la pression :* il suffit dans ce but de faire précéder la jauge d'un tube à ponce sulfurique.

Avec cette précaution notre modèle de jauge permet des mesures très exactes de le pression.

Il est à noter que son principe peut s'appliquer à la construction de jauges pour la mesure des vides élevés. Il suffit de monter l'appareil sur un rodage à axe horizontal, qui en permet la manœuvre comme le caoutchouc dans le montage précédent.

Nous espérons que les deux modèles d'appareils décrits plus haut pourront rendre quelques services aux chimistes en leur facilitant la technique des distillations sous pression réduite.

Nota : Je tiens à présenter ici l'expression respectueuse de mes remerciements à M. le professeur Moureu, qui a bien voulu me permettre de faire les essais et la mise au point définitive des appareils dans son Laboratoire, ainsi qu'à M. le professeur Dufraisse, sous-directeur du Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, dont les conseils m'ont été particulièrement précieux au cours de ce travail.

(Laboratoire de recherches de la Société Anonyme Hewittic.
11, rue du Pont, Suresnes (Seine.)

NOTES DE LABORATOIRE

Sur la préparation du tétraiodométhane;

par **J. F. DURAND.**

(20.7.1927.)

Plusieurs modes de préparation de CI^4 reposent sur des réactions du *tétrachlorométhane* : Gustavson (1) fait réagir CCl^4 sur l'iodure d'aluminium; Spindler (2) le traite, à 80°, par l'iodure de calcium cristallisé; Moissan (3) le chauffe en tube scellé avec l'iodure de bore; Erdmann (4) adopte la méthode de Moissan, avec un mode opératoire différent.

(1) Gustavson, *C. R.*, 1874, p. 1126; *Lieb. Ann.*, 1874, t. **172**, p. 173.
(2) Spindler, *Lieb. Ann.*, 1885, t. **231**, p. 264.
(3) Moissan, *C. R.*, 1891, t. **113**, p. 20.
(4) H. Erdmann, *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate*, p. 286, Stuttgart, 1894.

Tout autre est la méthode décrite par Robineau et Rollin (5), qui traitent l'hypochlorite de sodium, additionné de soude, par l'iodoforme, ou par l'*acétone* et l'iodure de potassium.

Dans un mémoire donné comme mise au point du travail des deux auteurs précédents, Lantenois (6) indique le mode opératoire suivant : « A une solution d'iodure de potassium fortement alcaline et contenant une faible proportion d'acétone, on ajoute, à la température de 80-90° de l'hypochlorite concentré (45 volumes). Le précipité obtenu renferme immédiatement 85 à 90 0/0 de tétraiodure. » Il est manifeste qce ce procédé n'est qu'une réédition de celui de Robineau et Rollin, auquel il n'ajoute que l'incertitude des concentrations des corps réagissants : on part d'une solution de concentration arbitraire d'iodure de potassium, puis on la rend « fortement alcaline », et on lui ajoute enfin « une faible proportion d'acétone ». Le chimiste se demande alors pourquoi la solution d'hypochlorite doit être employée concentrée (45 volumes), puisque, d'après ce qui précède, il va la diluer arbitrairement.

Le mode de préparation que je propose s'inspire de celui par lequel Dehn (7) a obtenu $CIBr^3$ à partir de $CHBr^3$.

On fait réagir, vers 15°, 25 gr. d'iode pulvérisé sur 10 gr. de potasse caustique en solution dans 100 gr. d'eau. On verse la moitié du liquide obtenu dans une capsule à fond rond de 100 cc ; on ajoute 5 gr. d'*iodoforme* en poudre et on chauffe graduellement le mélange jusqu'à 90°, température que l'on maintient 20 minutes environ. Pendant toute la durée de la réaction on désagrège doucement les grumeaux qui occupent le fond de la capsule, à l'aide d'un pilon de verre ou de porcelaine. Ces grumeaux passent peu à peu du jaune au grenat, par suite de la transformation de CHI^3 en CI^4 :

$$CHI^3 + NaOI \longrightarrow CI^4 + NaOH.$$

On décante le liquide, on le remplace par la moitié restante de la solution d'hypoïodite, et on répète l'opération ci-dessus, en ayant soin de broyer constamment la phase solide.

On décante de nouveau et dissout le résidu dans le benzène bouillant, d'où CI^4 cristallise, par refroidissement, en cristaux rouge rubis. On purifie ces cristaux par la ligroïne bouillante, qui dissout l'iodoforme restant.

Il est bon d'effectuer ces opérations à l'abri d'une lumière très vive, qui décomposerait CI^4.

Le rendement, par rapport à l'iodoforme employé, est 70 à 75 0/0 de la théorie.

(5) ROBINEAU et ROLLIN, *Moniteur scient. Quesneville*, 1894 (4), t. 8, p. 341.

(6) LANTENOIS, *Journ. pharm. chim.*, 1914 (7), t. 10, p. 185.

(7) DEHN, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1909, t. 31, p. 1227.

HYDROGÉNATIONS CATALYTIQUES
EN MILIEU LIQUIDE
PAR LE PLATINE ET LE PALLADIUM

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 15 juin 1927.

Par M. G. VAVON
Professeur à l'Université de Nancy.

A la suite des travaux de MM. Sabatier et Senderens, l'hydrogénatiou par les métaux réduits est entrée dans la pratique courante du laboratoire où elle a permis de préparer des substances aussi nombreuses que variées.

La technique employée par ces savants a donné naissance, par des modifications plus ou moins profondes, à plusieurs techniques parmi lesquelles l'une des plus fécondes est celle où l'on emploie le platine ou le palladium à froid et en milieu liquide.

Les premières hydrogénations systématiques par ce dernier procédé ont été effectuées il y a quelque vingt ans par le chimiste russe Fokin.

En 1906, dans un mémoire intitulé « Rôle des hydrures métalliques dans les réactions de réduction et nouvelles données pour élucider la constitution de quelques graisses et huiles de poisson (1) », Fokin développe les travaux de Marie et de Petersen sur l'hydrogénation électrolytique des corps gras non saturés et montre le rôle catalytique de certains métaux pulvérulents, comme le platine, le palladium, ou le nickel, qui par leur présence à la cathode, permettent d'effectuer ces hydrogénations plus rapidement ou plus complètement.

Rapprochant ces résultats de ceux de MM. Sabatier et Senderens, l'auteur pense que l'électrolyse n'est pas indispensable à la réaction : il essaye et réussit l'hydrogénation en employant l'hydrogène naissant préparé par le zinc et l'acide sulfurique dans le milieu même qui contient le catalyseur et le corps gras. Enfin, il donne une 3e technique qui consiste à faire barboter un courant d'hydrogène dans le liquide à réduire, le catalyseur étant maintenu en

suspension par le courant gazeux. Par l'un ou l'autre de ces procédés il hydrogène, en plus de différentes huiles ou corps gras, les acides crotonique, angélique, fumarique, cinnamique, l'alcool allylique, qui donnent les corps saturés correspondants et le tétrachlorure de carbone qui donne un mélange de chloroforme et de chlorure de méthylène.

En janvier 1908, Fokin présente au Congrès Mendeleeff à Saint-Pétersbourg un important mémoire sur « les réactions d'oxydation et de réduction catalytiques des substances organiques ».

La technique employée par l'auteur pour effectuer les hydrogénations consiste à agiter la substance et le catalyseur dans un récipient en communication avec un flacon Deville plein d'hydrogène.

Le catalyseur est du platine colloïdal selon Bredig ou du noir de platine obtenu par réduction du chlorure par le formol. Le palladium est moins actif que le platine.

Les essais portent sur un grand nombre de substances : sur les acides crotonique, aconitique, sorbique, undécylénique, citraconique, itaconique, maléique, oléique, linoléique, cinnamique, les alcools allylique, cinnamique qui donnent les corps saturés correspondants ; le nitrobenzène qui donne l'aniline, sur l'amylène et l'acroléine qui fixent péniblement l'hydrogène, sur le sulfocyanate d'allyle et l'aminocrotonate d'éthyle qui ne donnent aucune réaction.

Les corps aromatiques ne sont pas hydrogénés dans le noyau. Fokin propose d'employer ce procédé pour la détermination d'un indice d'hydrogène des corps gras, analogue à l'indice d'iode.

Il étudie la cinétique de la réaction et conclut à une réaction du 1er ordre $K = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$. Toutefois, dans certains cas, cette formule ne se vérifie pas; c'est que la vitesse de diffusion du gaz et l'affaiblissement du catalyseur jouent alors un rôle important. Certaines substances même à l'état de traces peuvent en effet affaiblir ou même empoisonner le catalyseur.

Cet important travail de Fokin n'a guère été connu que 18 mois plus tard, lors de sa publication en juillet 1909 dans le *Zeit. f. ang. chem.* (2).

En 1908, Willstätter et W. Mayer (3) à propos de l'étude du phytol sont amenés à rechercher une méthode d'hydrogénation à froid. Guidés par le 1er travail de Fokin, ils emploient le noir de platine préparé selon Löw (4), par action du formol et de la soude sur le chlorure platinique. Le catalyseur et le corps à hydrogéner sont agités dans un récipient communiquant avec un flacon plein d'hydrogène. Le phytol $C^{20}H^{40}$ est transformé en dihydrophytol, le phytène en phytane, les alcools oléique et érucique en alcools saturés ; le géraniol en un mélange de diméthyloctane et diméthyloctanol. L'acide benzoïque s'hydrogène péniblement en acide hexahydrobenzoïque.

A la suite de la publication de Willstätter, Paal et ses collaborateurs qui, dès 1905 (5-6), avaient transformé le nitrobenzène en aniline par le palladium colloïdal, publient les premiers résultats d'une étude systématique sur l'hydrogénation des substances organiques par les métaux colloïdaux.

Paal et Gerum hydrogènent les acides maléique, fumarique, cinnamique (sous forme de sel de soude) ainsi que le cinnamate d'éthyle. Le catalyseur est préparé par action de l'hydrogène ou de l'hydrazine sur une solution contenant le chlorure, de la soude et du protalbate ou du lysalbate de soude qui sert de support au catalyseur.

Le platine se montre nettement inférieur au palladium.

Paal et Roth (8), hydrogènent de même l'oléate de soude, les huiles de ricin, d'olive et de foie de morue.

L'année suivante (1909) Paal, continuant cette étude, publie quatre mémoires : avec Roth (9), sur les huiles et les graisses non saturées; avec Gerum (10), sur le benzonitrile et la benzaldoxime qui sont transformés en un mélange de mono- et dibenzylamines, d'ammoniaque et d'aldéhyde benzoïque; sur le nitrile phénylglycolique qui donne de la mono- et de la dibenzylamine, de l'ammoniaque et de l'alcool benzylique; avec Hartmann sur l'éthylène (11), puis sur l'hydrogénation partielle de l'acide phénylpropiolique en acide isocinnamique (12).

Skita (13) simplifie le procédé de Paal : il mélange la solution alcoolique du corps à réduire avec une solution aqueuse de chlorure de palladium et de gomme arabique, le catalyseur se formant au début de la réaction. Il hydrogène ainsi l'isophorone en dihydroisophorone, les éthers éthyliques des acides méthyl-1-cyclohexène-1-one-3-carbonique-6, diméthyl-1.3-cyclohexène-3-one-5-carbonique-2 et isophorone-carbonique en éthers cétoniques saturés, la phorone en diisobutylcarbinol, le citral en mélange de citronellal, de citronellol et d'un produit de condensation; le β-cyclocitral en aldéhyde saturée.

C'est à cette époque (1909) qu'en France paraissent les premiers travaux sur cette question.

M. Lespieau et moi (14) nous avons hydrogéné, par le noir de platine, l'octadiine-dioïque en acide subérique.

Par le même procédé, j'ai hydrogéné le pinène, le camphène, le limonène, les acides maléique, fumarique, cinnamique, érucique. Avec une quantité de catalyseur suffisante, la réaction peut reste rapide jusqu'au bout et se terminer par un arrêt brusque (12).

M. Lespieau (16), hydrogène quelques dérivés acétyléniques par le noir de platine; il transforme le butinediol et l'hexadiinediol en glycols saturés, accompagnés d'un peu de carbure et d'alcool saturés. La transformation des fonctions alcool en éther oxyde, au lieu d'empêcher ces réactions secondaires, semblent les favoriser, comme le montre l'hydrogénation des éthers méthyliques du butinediol et de l'octadiinediol.

Fournier (17) hydrogène par le noir de platine l'aldéhyde crotonique en un mélange d'aldéhyde et d'alcool butyliques, le safrol, l'isosafrol, l'eugénol, l'isoeugénol en dihydrodérivés.

Breteau (18), réduit le phénanthrène en tétrahydrure, soit par le noir de palladium, soit par le palladium précipité de la solution chlorhydrique de son chlorure par le zinc en grenaille.

A partir de cette époque, les hydrogénations en milieu liquide par le platine et le palladium se multiplient de toute part et entrent

définitivement dans la pratique courante des laboratoires. Aussi j'abandonnerai l'ordre historique, pour essayer de grouper les données de ces multiples travaux dans l'ordre suivant :

A) Préparation et mode d'emploi des catalyseurs.

B) Résultats obtenus dans les divers chapitres de la chimie organique.

C) Vitesse de réaction.

D) Rôle de l'oxygène.

E) Rôle des poisons.

F) Mécanisme de ces hydrogénations.

A. Préparation et mode d'emploi des catalyseurs.

Noir de platine. — Procédé de Loew (4).

On dissout 50 gr. de chlorure de platine dans 50 cc. d'eau et on ajoute 70 cc. de la solution commerciale de formol. On agite, refroidit dans la glace et on introduit peu à peu 50 gr. de soude dissoute dans 50 cc. d'eau.

On abandonne jusqu'au lendemain, on jette sur un filtre et commence à laver le précipité. — Au bout d'un certain temps, on entend de petits crépitements dus au départ de bulles gazeuses. On arrête le lavage jusqu'à cessation de ces crépitements, on lave ensuite à fond jusqu'à ce que l'eau restée plusieurs heures en contact avec le platine ne donne plus de louche au nitrate d'argent. Le catalyseur est séché dans le vide sulfurique.

Le catalyseur ainsi obtenu est très actif et très robuste.

Des essais faits sur de nombreux échantillons de ce platine nous ont montré qu'avec 2 gr. de catalyseur, on fixe 1 litre d'hydrogène en 6 à 8 minutes sur le pinène α (35 gr. de pinène sans solvant), en 15 minutes sur le phénol (5 gr. dans 20 cc. d'acide acétique), l'hydrogénation étant faite sous la pression atmosphérique et à la température ordinaire.

Le platine subit une *fatigue temporaire* au cours de l'hydrogénation, fatigue qui peut même se traduire, quand on opère sur une trop grande quantité de substance, par un arrêt complet de l'absorption avant que tout le corps mis en œuvre ne soit hydrogéné.

On peut rendre au catalyseur son activité primitive par le procédé que j'ai donné : on décante le liquide, on lave le platine 3 ou 4 fois avec un peu d'éther privé d'alcool et on le laisse à l'air pendant quelques heures, ou on le chauffe à l'air à 160-180° pendant quelques instants.

Grâce à ce procédé de régénération, répété après chaque opération *un même échantillon de platine peut servir pendant plusieurs années à des hydrogénations les plus variées (a).*

Le procédé de Loew a été légèrement modifié par Willstätter (21) qui remplace le chlorure de platine par le chloroplatinate de potas-

(a) Un échantillon de noir de platine préparé en mars 1920 et ayant servi à une soixantaine d'hydrogénations sur les corps les plus variés présentait encore en mars 1927 une activité notable (2 gr. de Pt et 35 gr. d'α-pinène absorbaient le litre d'hydrogène en 9 minutes).

sium; par Zelinsky (22), qui traite le chloroplatinate d'ammonium par l'acide formique et la potasse.

Mac Dermott (23), précipite une solution de chlorure de platine sur un excès d'aluminium en feuilles; la réaction dégage beaucoup de chaleur et donne une solution colloïdale d'où l'on précipite le noir par chauffage au bain-marie.

Faillebin (24), pour transformer les aldéhydes et les cétones en alcools, prépare un platine contenant un peu de fer.

Adams et ses collaborateurs emploient l'oxyde obtenu par fusion à 500° de l'acide chloroplatinique et du nitrate de soude (25-26). L'oxyde ainsi préparé constitue un excellent catalyseur dans la réduction des corps éthyléniques. Pour réduire les aldéhydes ou les cétones il convient de lui incorporer un peu de fer (27).

Noir de palladium. — Breteau (18) le prépare par le procédé de Loew, ou par précipitation à partir de son chlorure à l'aide du zinc on de l'hypophosphite de soude.

Zelinsky et Glinka (28) le préparent par action de l'acide formique et de la potasse à chaud sur le chlorure de palladium ou d'ammonium.

Adams emploie l'oxyde obtenu par fusion du chlorure et du nitrate de soude (23).

Palladium colloïdal. — Paal (5) le prépare par action de l'hydrazine ou de l'hydrogène sur une solution de chlorure de palladium contenant du protalbate ou du lysalbate de sodium qui sert de support au catalyseur. Ce catalyseur ne peut être employé qu'en milieu neutre ou alcalin.

Skita (13-29) prépare le palladium colloïdal, au moment même de son emploi, par addition d'une solution aqueuse de chlorure de palladium et de gomme arabique à la solution alcoolique de la substance à hydrogéner. Quand cette substance est une aldéhyde ou une cétone, il se fait une solution colloïdale de palladium dès qu'on agite le liquide dans l'hydrogène. Dans le cas des corps n'ayant ni fonction aldéhyde ni fonction cétone, il est nécessaire d'ajouter à la solution un peu de palladium colloïdal préalablement préparé, qui déclanche la formation du colloïde. Ce colloïde est très stable et permet en particulier les hydrogénations en milieu acide.

Le platine peut remplacer le palladium.

Kelber et Schwartz (30) ajoutent une solution concentrée de chlorure de palladium à une solution de gluten dans l'acide acétique; la liqueur est alcalinisée par l'ammoniaque et additionnée peu à peu d'hydrazine. On purifie par dialyse et sèche dans le vide. On obtient ainsi des lamelles noires solubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

Straus et Grindel (31) emploient une solution de chlorure de palladium dans l'acétone ordinaire purifiée par distillation sur le permanganate. L'acétone ne s'hydrogène pas dans ces conditions.

Bourguel (32) emploie le palladium colloïdal déposé sur l'amidon comme support.

Platine colloïdal. — On l'a préparé par les mêmes procédés que le palladium colloïdal.

Comparaison des différents catalyseurs. — Il serait illusoire de comparer ces différents catalyseurs entre eux, au point de vue de leur activité, en rapprochant des mesures faites par divers auteurs: les facteurs si nombreux dont dépend la catalyse ne sont jamais comparables d'une expérience à l'autre (température, pression, vitesse d'agitation, capacité et forme du récipient, poids de substance, nature et volume du solvant, *et surtout pureté de la substance et du solvant).*

Tout au plus peut-on dire que les métaux colloïdaux sont, à poids égal, plus actifs que les métaux sous forme de noir, à l'exception peut-être du noir provenant de l'oxyde de platine (Adams). Ils sont plus actifs en ce sens qu'ils donnent des vitesses plus grandes, mais il ne semble pas qu'ils puissent effectuer des réductions plus difficiles, là où le noir de platine se montre impuissant.

Par contre avec le noir de platine, grâce au mode de régénération indiqué plus haut, *on peut employer dans chaque expérience la totalité du catalyseur dont on dispose.*

Le noir de platine présente un avantage incontestable à un autre point de vue: comme il se décante facilement en laissant un liquide clair, on peut en cours d'hydrogénation faire des prises d'essai et en déterminer les constantes physiques. C'est ainsi qu'on peut même mesurer le pouvoir rotatoire *sans filtrer la prise d'essai*; il suffit de l'abandonner pendant quelques heures dans un flacon avant de remplir le tube polarimétrique.

On a donc là une technique commode pour suivre la réaction à chaque instant.

B. Résultats obtenus dans les hydrogénations par le platine et le palladium.

Corps éthyléniques.

De nombreux corps éthyléniques ont été hydrogénés par le platine ou le palladium. On obtient souvent le corps saturé avec un rendement quantitatif.

Cependant dans le cas des alcools éthyléniques, à côté de l'alcool saturé, il se fait parfois une quantité plus ou moins grande de carbure saturé : le géraniol, par le noir de platine, donne 40 0/0 d'alcool et 60 0/0 de carbure saturé (Willstätter) (3).

Dans le cas des alcools tertiaires éthyléniques, on peut avoir comme réaction secondaire le dédoublement cétonique avec formation de carbure saturé :

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}R'' \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + R''H$$

Cette réaction se produit avec certains méthylhepténols tertiaires (Grignard et Escourrou) (33).

Dans les corps diéthyléniques les 2 doubles liaisons s'hydrogènent parfois l'une après l'autre. Ainsi le limonène hydrogéné par le noir

de platine donne d'abord le carvomenthène puis le menthane (34). :

Les doubles liaisons de la carvone s'hydrogènent dans le même ordre (35).

La phorone et la dibenzylidène-acétone s'hydrogènent aussi en 2 temps par le palladium colloïdal (Paal) (36).

L'hydrogénation du géraniol par le platine conduit au citronellol si on l'arrête après fixation d'une molécule d'hydrogène (Grignard et Escourrou) (37).

Si les 2 doubles liaisons sont conjuguées elles s'hydrogènent simultanément. C'est un point sur lequel je reviendrai à la fin de cette conférence.

Lorsque la réaction se fait en 2 temps, la vitesse d'absorption du gaz varie peu ou beaucoup d'une phase à l'autre suivant que le catalyseur est très actif ou peu actif. Dans ce dernier cas, la réaction peut même s'arrêter pratiquement après fixation d'une seule molécule d'hydrogène.

Corps acétyléniques.

Les corps acétyléniques sont hydrogénés en corps saturés par le platine et le palladium à l'état de noir ou de colloïde. Dans le cas des glycols acétyléniques il se fait, avec le noir de platine, de l'alcool et du carbure saturés à côté de glycol saturé (Lespieau (16 et 39), Dupont (40). Cette réaction secondaire est encore plus marquée avec le noir de palladium, le carbure saturé pouvant être le produit unique de la réaction (Dupont) (41).

Avec les métaux colloïdaux, il se fait au contraire presque uniquement le glycol saturé (Salkind) (42-50).

Les dialcoyléthénylcarbinols avec le platine ou le palladium donnent une scission cétonique partielle (Locquin et Sung Wounseng) (51).

L'hydrogénation des corps acétyléniques peut se faire en 2 temps, en donnant intermédiairement le composé éthylénique :

L'acide phénylpropiolique avec le palladium colloïdal donne l'acide allocinnamique (Paal 12 et 52); le phénylacétylène, le tolane, le diphényldiacétylène se comportent de même (Kelber et Schwartz 30).

Avec les glycols acétyléniques, le palladium colloïdal donne une réaction en 2 temps, la fixation de la 2e molécule d'hydrogène étant beaucoup plus lente que celle de la première, tandis qu'avec le platine on n'a aucun changement de vitesse.

La différence entre le platine et le palladium est due à la *nature et non à l'état du catalyseur* (Salkind (42) et (47).

L'hydrogénation des corps acétyléniques par le palladium col-

loïdal conduit au dérivé éthylénique *cis* dans le cas de l'acide phénylpropionique, du tolane, de l'acide acétylène-dicarbonique, de l'acide tétrolique, du tétraméthylbutine-diol (Bourguel (32), des acides butine-1 et pentine-1-carboniques, de l'alcool phénylpropiolique (Bourguel et Yvon (53).

L'addition cis est donc très générale, du moins avec le palladium colloïdal.

Par hydrogénation incomplète de l'acide phénylpropiolique, avec le noir de platine, on obtient un mélange d'acide cinnamique et allocinnamique (*a*).

Corps aromatiques.

Les carbures aromatiques sont plus difficiles à hydrogéner que les carbures éthyléniques, la vitesse de réaction est plus faible et ils exigent un catalyseur plus actif.

Toute trace de thiophène ou d'autres substances contenant du soufre entrave ou arrête la réaction.

Avec le noir de platine, ils fixent régulièrement 6 H en donnant les dérivés cyclohexaniques correspondants : Le toluène, les xylènes, le durène, l'acide benzoïque, s'hydrogènent plus facilement que le benzène (Willstätter et Hatt) (54).

L'aniline, la mono et la diméthylaniline, l'éthylaniline, les toluidines donnent, par le platine colloïdal, un mélange de mono et de dicyclohexylamine; la proportion d'amine secondaire augmente avec la température. En opérant en présence d'un peu d'acide chlorhydrique concentré, on obtient presque uniquement l'amine primaire (Skita et Berendt) (55).

La difficulté d'hydrogénation du noyau aromatique permet d'effectuer des hydrogénations dans les chaînes latérales sans toucher au noyau, ou du moins en ne l'hydrogénant que dans une 2e phase de la réaction.

Ainsi, l'acide cinnamique donne l'acide dihydrocinnamique (Fokin) (2); l'eugénol, l'isoeugénol, le safrol, l'isosafrol, donnent, par le noir de platine, les dérivés dihydrogénés correspondants (Fournier) (17); la benzylidène-acétone donne successivement la benzylacétone, le phénylbutanol, puis le cyclohexylbutanol (56).

Les corps aromatiques, sauf les phénols, s'hydrogènent en une seule fois sans qu'on puisse déceler de dérivés di ou tétrahydrogénés. Ceci peut être rapproché du fait que le passage du benzène au cyclohexadiène est endothermique, tandis que l'hydrogénation du cyclohexadiène en cyclohexène, ou celle du cyclohexène en cyclohexane est fortement exothermique. L'hydrogénation du cyclohexène est en fait aussi facile que celle des carbures éthyléniques de la série grasse.

Le phénol ordinaire, hydrogéné par le noir de platine, donne un

(*a*) (Expériences inédites). La formation d'acide cinnamique est peut-être due à une isomérisation, sous l'influence du catalyseur, de l'acide allocinnamique naissant. On sait en effet que le noir de platine provoque l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique (Löwe et Aso, 161).

mélange de cyclohexanol et de cyclohexane (Willstätter et Hatt) (54).

Nous avons obtenu un semblable résultat sur les 3 crésols (57), l'*o*- et le *p*-isopropylphénols (58-59), l'*o*-propyl, les *o*- et *p*-éthyl.-, le *p*-pseudobutylphénols *(a)*.

Les aminophénols donnent de même, par l'oxyde de platine, un mélange d'aminocyclohexanols et de cyclohexylamines (Heckel et Adams) (60).

Les phénols ne donnent pas directement les cyclohexanols : ils fixent 4 H pour donner les cyclohexanones qui se transforment ultérieurement en cyclohexanols (b). En arrêtant l'expérience en cours d'hydrogénation, on peut déceler la cétone dont la proportion, variable avec le volume d'hydrogène absorbé, la qualité et la quantité dn catalyseur, la nature du solvant et du phénol peut atteindre jusqu'à 35 0/0 dans le cas du phénol ordinaire (61).

Si l'on fait l'hydrogénation en présence de chlorhydrate de semicarbazide, la cyclohexanone est captée sous forme de semicarbazone qui s'hydrogène en cyclohexylsemicarbazide et l'on ne trouve que de petites quantités de cyclohexanol. Ce fait a été vérifié sur les différents phénols cités plus haut (57 à 59).

Formation des isomères cis-trans *hydroaromatiques.* — Quand le produit d'hydrogénation d'un corps aromatique peut exister sous les formes *cis* et *trans*, c'est l'isomère *cis* qui se forme de préférence quand on opère avec le platine colloïdal en milieu acide et l'isomère *trans*, quand on opère en milieu neutre (Skita) (63 et 67).

Par le noir de platine, les xylènes donnent un mélange riche en dérivé *cis*, tandis que par le nickel à 180° ils donnent le dérivé *trans* (Chavanne et Becker) (68).

Les ortho isopropyl (58), et propyl *(c)* phénols donnent avec le noir de platine un mélange riche en dérivé *cis*, que l'on emploie l'éther ou l'acide acétique comme solvant.

Le milieu acide et l'existence d'un radical en ortho sont donc 2 facteurs favorisant l'un et l'autre la formation du dérivé cis dans l'hydrogénation des phénols (d).

Naphtaline. — La naphtaline, par le noir de platine en milieu acétique, fixe 4 ou 10 atomes d'hydrogène. *Le résultat dépend de la quantité d'oxygène contenue dans le platine* : avec peu ou beaucoup d'oxygène on obtient le tétrahydrure; avec une quantité intermédiaire d'oxygène, on obtient le décahydrure (Willstätter et Seitz) (69-70).

Le phénanthrène, d'après Schmidt et Fischer (70), donne le dihydrure quand on emploie le noir de platine, tandis qu'avec le noir

(a) Expériences inédites.

(b) La cyclohexanone se fait aussi comme produit intermédiaire dans l'hydrogénation des phénols par le nickel en milieu liquide (Vavon et Berton) (57) ainsi qu'en milieu gazeux sous pression réduite (Grignard et Mingasson) (62).

(c) Expériences inédites.

(d) J'indiquerai à propos des cétones cycliques, comment on peut relier la formation de l'isomère *cis* à l'existence d'un empêchement stérique apporté par le radical situé en ortho.

de palladium préparé par différents procédés il se forme toujours le tétrahydrure (Breteau) (18).

Dérivés halogénés.

Les dérivés halogénés, par hydrogénation avec le palladium colloïdal (Borsche et Heimbürger) (71) ou mieux avec le carbonate de calcium palladié (Busch et Stöve) (72) sont transformés en carbures saturés. Ces derniers auteurs ont appliqué ce procédé *au dosage des halogènes*, l'hydracide se trouvant sous forme d'halogénure de calcium.

La réaction est quantitative et générale ainsi que le montrent des expériences portant sur 36 dérivés chlorés, bromés ou iodés de série grasse et de série aromatique (nucléaires ou extranucléaires).

L'hydrogénation des corps éthyléniques chlorés (comme l'ω-chlorostyrolène) ne permet pas d'obtenir intermédiairement le dérivé halogéné saturé (B. et H.) (71).

Les dérivés fluorés, contrairement aux dérivés chlorés, bromés ou iodés, s'hydrogènent par le noir de platiue sans perdre d'acide fluorhydrique; ainsi le trifluorotoluène donne le trifluorométhylcyclohexane, le métatrifluorocrésol donne un mélange de trifluorométhylcyclohexane et de trifluorométhylcyclohexanol (Swarts) (73-74).

Les chlorures d'acides peuvent être transformés en aldéhydes. Il convient d'opérer en solution dans le xylène en présence de sulfate de baryum ou de kieselguhr palladiés, *empoisonnée par un peu de quinoléine sulfurée* et d'envoyer un courant d'hydrogène dans le liquide porté à l'ébullition (Rosenmund et Zetsche) (75 à 81). En opérant à froid et en l'absence de quinoléine sulfurée, on n'obtient que des traces d'aldéhyde, les produits formés étant l'alcool, l'éther-sel, le carbure saturé et l'acide correspondants. Une petite quantité de quinoléine seule (sans soufre) augmente, au contraire, le rendement en alcool (Rosenmund et Jordan) (81).

La réaction peut être appliquée aux chlorures de diacides et d'acides éthyléniques. Dans ce dernier cas on obtient l'aldéhyde éthylénique. De même les chlorures de benzoyle o-chloré et *p*-nitré donnent l'aldéhyde benzoïque *o*-chloré ou *p*-nitré.

C'est là un exemple net d'une substance qui *oriente et limite la réaction*, en empêchant l'hydrogénation de la fonction aldéhyde, de la double liaison, des groupements nitré et chloré.

Aldéhydes et cétones.

L'hydrogénation des aldéhydes et des cétones par le noir de platine conduit aux alcools correspondants.

Cette méthode de préparation des alcools est très générale comme l'ont montré des expériences que j'ai faites sur une trentaine d'aldéhydes et cétones appartenant aux séries grasse, aromatique, cyclique, terpénique et présentant parfois d'autres fonctions (double liaison, fonctions éther-sel, phénol, éther phénolique).

Avec les aldéhydes aromatiques et les cétones cycliques la réaction est facile; elle s'arrête après fixation d'une molécule d'hydrogène en donnant un excellent rendement en alcool. Dans les autres

cas, la réaction est plus lente ; il convient alors d'employer comme solvant l'acide acétique qui donne une absorption plus rapide que les autres solvants étudiés (éther, alcool, acétate d'éthyle).

Certaines aldéhydes et cétones (citral, acétone, acétophénone, acétylacétone, acétylacétate d'éthyle) se transforment partiellement en carbure saturé, la proportion de carbure diminue quand on emploie comme solvant l'alcool aqueux (19-20-35-82-83).

Le platine *rigoureusement pur* se différencie à ce point de vue du platine commercial, ou mieux du platine *contenant un peu de fer ou d'aluminium*. Avec ce dernier catalyseur les cétones ne donnent que l'alcool correspondant, tandis qu'avec le platine pur l'hydrogénation est difficile et conduit surtout au carbure saturé. Cette différence entre les deux platines est moins marquée dans le cas des aldéhydes (Faillebin) (24).

De même l'*oxyde de platine* qui, pur, catalyse difficilement l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones, devient un excellent catalyseur pour cette réaction, quand on lui incorpore un peu de fer; toutefois ici la présence de fer ne semble pas altérer la proportion d'alcool et de carbures formés (Shriner et Adams) (26 et 83). D'autres métaux que le fer peuvent jouer ce rôle de « promoteur » : le manganèse, le nickel, le cobalt, le vanadium, le chrome, le zinc, le palladium, l'osmium, l'uranium, la soude sont des promoteurs de l'oxyde de platine dans l'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque et l'oxyde pur qui a servi dans plusieurs opérations devient lui-même un bon catalyseur de cette réaction par suite des impuretés qu'il a amassées peu à peu (Carothers et Adams) (84).

Pour l'*oxyde de palladium*, le fer ne joue qu'un faible rôle tantôt positif, tantôt négatif, l'oxyde de palladium pur étant un bon catalyseur de l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones (S. et A) (26 et 83).

Les métaux colloïdaux permettent également la réduction des aldéhydes et des cétones en alcools.

L'acétone, la méthylpropylcétone, la diéthylcétone, la cyclohexanone, l'acétylacétone, sont transformées en alcools par le platine colloïdal sous une pression de 4 atmosphères. L'aldéhyde benzoïque, suivant les conditious expérimentales donne, soit l'alcool benzylique, soit le toluène, soit le méthylcyclohexane (Skita) (85).

Les cétones éthyléniques donnent fréquemment, par le noir de platine, une réduction en plusieurs phases et si l'on arrête la réaction en temps opportun, on peut saisir les corps intermédiaires : la carvone donne d'abord la carvotonacétone, puis la tétrahydrocarvone et enfin le carvomenthol; la pulégone donne la pulégomenthone, puis le pulégomenthol :

CO → CO → CO → CHOH

Carvone. Carvotonacétone. Tétrahydrocarvone. Carvomenthol.

CO → CO → CHOH

Pulégone. Pulégomenthone. Pulégomenthol.

De même la benzylidène-acétone donne successivement la phénylbutanone, le phénylbutanol et le cyclohexylbutanol :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \rightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

L'oxyde de mésityle et la phorone donnent également la cétone saturée, puis l'alcool saturé.

Ces différentes phases de la réaction s'effectuent successivement sans qu'il soit nécessaire de modifier les conditions expérimentales (19-20 et 86).

Skita (85 et 87) a décrit des hydrogénations de cétones éthyléniques en plusieurs temps par les métaux colloïdaux, mais le plus souvent les différents corps que l'on peut ainsi préparer sont obtenus dans des conditions expérimentales différentes : sous une faible pression, il se forme la cétone saturée, sous une pression plus forte l'alcool saturé.

Avec le chlorure de palladium en solution dans l'acétone ordinaire (qui ne s'hydrogène pas dans ces conditions) et l'hydrogène sous la pression atmosphérique, Straus et Grindel (31) transforment certaines cétones éthyléniques en cétones saturées puis en alcool saturés et parfois en carbures.

La formation de carbure paraît liée à la présence d'un radical aromatique en α par rapport à la fonction cétone.

Les aldéhydes éthyléniques ont été peu étudiées à ce point de vue, sauf l'aldéhyde cinnamique pour laquelle les résultats sont d'ailleurs variables selon les auteurs : en fixant une seule molécule d'hydrogène par le palladium colloïdal, Skita (87) obtient 90 0/0 d'aldéhyde phénylpropylique et 10 0/0 d'alcool cinnamique.

Straus et Grindel (31) en répétant cette expérience dans des conditions aussi identiques que possible (à la pression près) n'obtientiennent que des traces d'aldéhyde phénylpropylique, le produit formé étant un mélange d'aldéhyde cinnamique, d'alcool phénylpropylique et de propylbenzène.

Avec l'oxyde de platine contenant un peu de fer ou de zinc, si si l'on arrête l'expérience après avoir fixé une molécule d'hydrogène, on obtient l'alcool cinnamique à partir de son aldéhyde et le géraniol à partir du citral (Adams et Garvey (88)).

Formation d'alcools cycliques cis *et* trans. — Dans l'hydrogénation des cétones cycliques substituées, l'hydrogène cétonique est remplacé par un OH et un H situés de part et d'autre du cycle ; il peut donc se former 2 isomères : le *cis* dans lequel OH et le radi-

cal sont d'un même côté du cycle et le *trans* dans lequel ils sont de part et d'autre du cycle.

L'hydrogénation par le noir de platine des cétones cycliques ortho substituées conduit à un mélange d'alcools *riche en isomère cis*. Ce fait a été établi sur la menthone (89), le camphre (90), l'*o*-cyclohexyl (91), l'o-isopropyl (58), l'*o*-propyl-cyclohexanoues, l'α-isopropyl, l'α-cyclopentylcyclopentanones *(a)*.

Ce résultat peut être interprété par la théorie de l'empêchement stérique (92) : le radical protège la fonction cétone du côté du cycle où il est situé; la molécule d'hydrogène atteint la fonction cétone par le côté opposé et l'atome d'hydrogène se fixe sur le carbone à l'opposé du radical, par suite OH se trouve du même côté que le radical.

Si l'empêchement stérique diminue, la proportion de *cis* doit diminuer; c'est ce que l'on constate pour les *o*- et *p*-isopropylcyclohexanones, la première cétone donnant un mélange d'alcools riche en *cis*, la seconde un mélange à parties sensiblement égales de *cis* et de *trans* (58-59).

A côté du facteur stérique, ici comme dans le cas des corps aromatiques, le milieu chlorhydrique favorise la formation de *cis* (Skita) (67).

Nitriles.

Le benzonitrile hydrogéné par le palladium colloïdal donne un mélange de mono et de dibenzylamines (Paal et Gerum) (10).

Rupe et Hodel (93), qui ont obtenu aussi un mélange d'amines primaires et secondaires avec le benzonitrile et le cyanure de benzyle, interprètent la réaction de la façon suivante : le nitrile s'hydrogène d'abord en aldimine dont une partie se transforme directement en amine primaire, tandis que l'autre s'hydrolyse en aldéhyde benzoïque et ammoniaque. Cette aldéhyde se combine à l'amine primaire en donnant une base de Schiff qui par hydrogénation conduit à l'amine secondaire :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv N \rightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}NH \begin{cases} \xrightarrow{+H^2} C^6H^5\text{—}CH^2\text{—}NH^2 \\ \xrightarrow{+H^2O} NH^3 + C^6H^5\text{-}CHO \end{cases}$$

$$C^6H^5\text{-}CH{=}N\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

La proportion d'amine secondaire sera d'autant plus grande que l'aldimine sera moins stable.

Si l'on effectue l'hydrogénation des nitriles dans l'acide acétique en présence d'un peu d'acide chlorhydrique sec, on augmente beaucoup la proportion d'amine primaire (Rosenmund et Pfankuch) (94).

En opérant en présence d'anhydride acétique, on obtient comme produit unique le dérivé acétylé de l'amine primaire (Carothers et Jones) (95).

(*a*) Expériences inédites.

Dérivés nitrés et nitrosés.

Le nitrobenzène se transforme en aniline par hydrogénation au platine colloïdal (Paal et Amberger) (5).

Les dérivés para nitrés du phénol, de l'anisol, du toluène, les dérivés *p*-nitrosés du phénol, du thymol, de la diméthylaniline, les deux nitrosonaphtols se transforment en amines correspondantes (Cusmano) (96). La réduction d'un dérivé nitré donnerait successivement le dérivé nitrosé, l'hydroxylamine, puis l'amine :

$$C^6H^5NO^2 \qquad C^6H^5\text{-}NO \qquad C^6H^5NHOH \qquad C^6H^5NH^2$$

Si l'on ne peut obtenir les corps intermédiaires après fixation de 1 ou 2 molécules d'hydrogène, c'est parce que ceux-ci s'hydrogènent plus facilement que le dérivé nitré lui-même. Ainsi dans un mélange de *p*-nitrotoluène et de phénylhydroxylamine, c'est l'hydroxylamine qui s'hydrogène la première.

Dans le cas de la nitroso-8-menthone on obtient l'hydroxylamine correspondante (Cusmano) (79).

C'est également par l'existence transitoire de l'hydroxylamine que Nord (97) interprète la formation d'anthranile et de méthylanthranile dans la réduction incomplète de l'o-nitrobenzaldéhyde et de l'o-nitroacétophénone :

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\CHO\end{cases} + 4H \rightarrow H^2O + C^6H^4\begin{cases}NHOH\\CHO\end{cases} \rightarrow H^2O + C^6H^4\begin{cases}N\\|\\CH\end{cases}\!\!>O$$

Nord a d'ailleurs pu déceler la phénylhydroxylamine, dans la réduction du nitrobenzène, par réduction de la liqueur de Fehling.

Les dérivés *o*- et *p*-nitrés de l'isopropyl (58-59) et de l'éthylbenzène *(a)* hydrogénés par le noir de platine en milieu acétique, donnent l'amine primaire avec des rendements supérieurs à 80 0/0. Le platine fatigué dans cette réaction ne se laisse pas régénérer par simple exposition à l'air à la façon habituelle. Mais si on le chauffe à l'air à 180° pendant une demi-heure, il retrouve ses propriétés primitives.

Les dérivés nitrés extra-nucléaires donnent lieu à des réactions plus compliquées et variables d'un corps à l'autre :

L'ω-nitrostyrolène, hydrogéné par le noir de platine, se transforme en dinitrodiphénylbutane (Sonn et Schellenberg (98) :

$$2C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}NO^2 + H^2 \qquad \begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}NO^2\\ \qquad\ \ |\\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}NO^2\end{array}$$

Le dinitrostilbène conduit à la tétraphénylpipérazine (Wieland) (99) :

$$2\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CNO^2\\ \qquad\ \ \|\\ C^6H^5\text{-}CNO^2\end{array} + H^2 \quad 8H^2O + 2NH^3 + \begin{array}{c}NH\\ \diagup\ \ \diagdown\\ C^6H^5\text{-}CH \quad CH\text{-}C^6H^5\\ |\qquad\qquad |\\ C^6H^5\text{-}CH \quad CH\text{-}C^6H^5\\ \diagdown\ \ \diagup\\ NH\end{array}$$

(a) Expériences inédites.

Le nitrostilbène donne l'oxime de la désoxybenzoïne tandis que le β.β-diphényléthylène-α-nitré donne la diphénylacétaldimine (Kohler et Brake) (100).

$$C^6H^5\text{-}CH{=}C\begin{matrix}\nearrow NO^2\\ \searrow C^6H^5\end{matrix} + H^4 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow C^6H^5\end{matrix} + H^2O$$

$$\begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}NO^2 + H^6 \rightarrow \begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH{=}NH + 2H^2O$$

Les alcools nitrés résultant de la condensation des aldéhydes avec le nitrométhane sont réduits en hydroxylamines correspondantes par le sulfate de baryte palladié, en solution aqueuse ou alcooliques et en présence d'acide oxalique :

$$R\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}NO^2 + 2H^2 \qquad H^2O + R\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}NHOH$$

La présence d'acide oxalique empêche la réduction ultérieure en amine (Schmidt, Ascherl et Mayer) (101).

Les γ-nitrocétones réduites par le platine donnent un mélange d'aminocétone, d'oxypyrrolidine et de pyrrolidine correspondantes (Kohler et Drake) (102).

Les nitrones $C^6H^6\text{-}CH{=}N{\lessgtr}\begin{matrix}O\\ R\end{matrix}$, en solution dans l'éther se transforment en hydroxylamines, $C^6H^5CH^2\text{-}N{<}\begin{matrix}OH\\ R\end{matrix}$ par hydrogénation au noir de platine (Cusmano) (103).

Oximes.

La benzaldoxime hydrogénée par le palladium colloïdal donne un mélange de mono et de dibenzylamines (Paal et Gerum) (10).

Si l'on emploie l'acétate de cette oxime on obtient presque uniquement le dérivé acétylé de l'amine primaire (Rosenmund et Pfankuch) (94).

Par le palladium colloïdal, les oximes des aldéhydes éthylique et propylique donnent seulement l'amine tertiaire. Les oximes de l'éther acétylacétique, de la méthyléthylcétone, de l'acétophénone, de la dibenzylcétone ne sont pas hydrogénées. Ceci serait dû à ce que ces corps auraient la constitution d'isoximes $\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix}\!\!>C\begin{matrix}\nearrow N\text{-}H\\ \searrow O\end{matrix}$ (Gulewitsch) (105).

Les oximes des cétones cycliques, hydrogénées par le noir de platine en milieu hydroalcoolique en présence d'acide chlorhydrique, sont transformées en β-hydroxylamines. Ce fait a été établi sur les oximes de la cyclohexanone, de l'*o*-méthyl- (57) des *o*- et *p*-isopropyl- (58-59) de l'*o*-cyclohexyl-, de l'*o*-propyl- de la *p*-pseudobutyl-cyclohexanones, des α-propyl, α-isopropyl et α-cyclopentyl-cyclopentanones *(a)*. Les cétones grasses : méthylisobutylcétone, dipropylcétone, se comportent de même. Les aldéhydes grasses ou

(a) Expérience inédite.

aromatiques (aldéhyde isovalérique œnanthol, aldéhyde benzoïque, pipéronal) donnent, au contraire, une hydroxylamine bisubstituée $(RCH^2)^2NOH$ *(a)*

Azines. Phénylhydrazones. Semicarbazones. Azoïques.

Hydrogénés par le platine colloïdal, ces corps fixent 2H en donnant les hydrazines, phénylhydrazines et semicarbazides correspondantes (Lochte et Bailey) (106 à 111), (Taipale) (112 à 116).

Quand dans l'azine $CH^2=N-N=CH^2$, on remplace les hydrogènes par des radicaux on diminue la vitesse d'hydrogénation; l'effet produit dépend d'ailleurs du radical introduit. Les radicaux se classent dans l'ordre suivant (vitesse décroissante) : H, CH^3, C^2H^5, nC^3H^7, isoC^3H^7, iso C^4H^9, C^6H^5. L'effet produit par le radical serait en relation avec sa capacité affinitaire (Taipale) (116).

Le noir de platine permet également de passer des semicarbazones des cétones cycliques aux semicarbazides correspondantes (57-58-59).

L'azobenzène, par le palladium colloïdal, donne d'abord l'hydrazobenzène, puis plus lentement l'aniline (Skita) (117).

Corps hétérocycliques.

Le pyrrol, par le noir de platine en milieu acétique, donne la pyrrolidine, l'indol, l'octahydroindol. Ces hydrogénations sont difficiles et nécessitent l'emploi de l'acide acétique comme solvant. La pyrroline par contre, s'hydrogène facilement en pyrrolidine (Willstätter) (54 et 119).

Les acides nicotique et picolique par le platine colloïdal donnent les acides hexahydrogénés (Hess et Leibrand) (120).

Par le platine colloïdal, la pyridine se transforme en pipéridine. la quinoléine et l'isoquinoléine donnent successivement le dérivé tétrahydrogéné (dans le noyau pyridique) puis le décahydrure (Skita) (29-121).

La morphine, la codéine, la quinine, la quinidine, la cinchonine, la cinchonidine, la strychnine, la brucine fixent 2H par le platine colloïdal. La réaction peut parfois être poussée plus loin quand on emploie une quantité plus grande de catalyseur, c'est ainsi que la dihydroquinine peut absorber 3, puis 6 molécules d'hydrogène en donnant l'hexahydro, puis la dodécahydrocinchonidine, par déméthylation et saturation du noyau quinoléique (Skita) (117 et 122).

Un certain nombre de dérivés du furfurane ont été hydrogénés dans le noyau, par le platine ou le palladium : l'acide pyromucique est transformé en tétrahydrure par le platine colloïdal. Le furfurol et l'alcool furylique donnent l'alcool tétrahydrofurylique par le palladium colloïdal (Wienhaus) (123-124).

L'acide β-furylacrylique est réduit en acide tétrahydrofurylpropionique par le noir de palladium (Windaus et Dalmer) (125).

La furfuralacétophénone, par le noir de platine ou de palladium.

(a) Expérience inédite.

s'hydrogène seulement sur la double liaison de la chaîne latérale (Barteglini et Martegiani) (126).

Par l'oxyde de platine, le furfurol s'hydrogène d'abord en alcool furylique, puis en un mélange d'alcool tétrahydrofurylique, d'alcool amylique normal et de dipentanediols 1.2 et 1.5. L'acide pyromucique se transforme en tétrahydrure; l'acide β-furylacrylique en acide tétrahydrofurylpropionique.

La furfural-acétone et la furfural-acétophénone fixent rapidement 3 molécules d'hydrogène pour donner la cétone saturée et plus lentement, une 4e molécule pour donner l'alcool saturé (Kaufmanu et Adams) (127).

La pyrone et l'α.α-diméthylpyrone sont transformées en tétrahydrure par le palladium colloïdal; avec le noir de platine il se fixe 3 molécules d'hydrogène, la fonction cétone étant transformée en alcool (Borsche) (128-129).

Le nombre et la variété des corps hydrogénés par le platine et le palladium, montrent la généralité et la souplesse de cette méthode d'hydrogénation.

Cette méthode permet de travailler sur des substances trop fragiles pour être amenées à l'état de vapeur; elle met à l'abri des isomérisations dues à l'élévation de température ou à l'action du milieu alcalin ou acide, que l'on rencontre parfois avec les autres procédés d'hydrogénation.

Elle permet d'avancer pas à pas dans la saturation progressive des molécules.

De faibles variations dans des conditions expérimentales peuvent suffire à changer le cours de la réaction et à faire varier au gré du chimiste la nature des produits d'hydrogénation.

Mais cette méthode porte en elle la rançon d'une telle souplesse : des variations imprévues dans l'activité du catalyseur, des traces d'impuretés insoupçonnées dans les substances mises en œuvre, pourront empêcher ou modifier la catalyse et les résultats obtenus sur un même corps pourront être variables d'une expérience à l'autre.

Il n'est donc pas étonnant de relever parfois des contradictions dans les résultats donnés par différents auteurs pour l'hydrogénation catalytique d'une même substance.

En toute rigueur, les résultats obtenus ne sont complètement valables que pour les échantillons de substance et de catalyseur mis en œuvre et pour les conditions expérimentales employées.

C. Vitesse d'hydrogénation.

L'étude de la vitesse dans les hydrogénations par le platine et le palladium a donné lieu à un grand nombre de travaux dont les conclusions ne sont pas toujours concordantes.

Fokin (2) représente les hydrogénations des corps éthyléniques par la formule des réactions monomoléculaires $K = \frac{l}{t} \log \frac{a}{a-x}$ mais

reconnaît que cette formule n'est pas valable dans tous les cas, la diffusion de l'hydrogène et l'empoisonnement du catalyseur pouvant jouer un rôle important.

En 1908, j'ai signalé des hydrogénations dont la vitesse reste rapide jusqu'à la fin et interprété ce fait en admettant que *la mesure globale de vitesse est en réalité une mesure de vitesse de dissolution de l'hydrogène dans le solvant* (15 et 19).

L'hydrogénation des glycols acétyléniques par le palladium donne à Salkind (43) une réaction en 2 temps : formation de glycol éthylénique, puis de glycoi saturé. Chacune de ces réactions peut se représenter par la formule de V. Henri : $k(1+\varepsilon x) = \frac{1}{t}\log\frac{a+\varepsilon x}{a-x}$ où k est la constante de vitesse, a la quantité initiale de corps à hydrogéner, x la quantité hydrogénée et ε une constante qui est égale à 2 dans le cas du tétraméthylbutinediol.

En 1916, Boeseken et ses élèves (130-131) publient une étude intéressante de cette question. Le catalyseur employé est du palladium selon Paal ou Skita, ou du noir de platine.

Les hydrogénations portent sur un grand nombre d'acides éthyléniques. *La vitesse est presque constante jusqu'à la fin et le plus souvent peu variable d'un acide à l'autre.*

Pour Boeseken, cette vitesse est celle d'un phénomène de *diffusion* de l'hydrogène ou de la substance à hydrogéner.

Le faible coefficient de température observé (1,20) cadre bien avec cette hypothèse. Toutefois il est difficile d'interpréter ainsi quelques-uns des résultats, en particulier la grande différence de vitesse qui existe entre les acides maléique et glutaconique.

Swarts (73-74) obtient également une vitesse constante dans l'hydrogénation du trifluorométhylbenzène et du métatrifluorocrésol.

Skita (87) en réduisant l'aldéhyde cinnamique par le platine colloïdal trouve une réaction qui se fait en 3 temps selon le schéma suivant :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \rightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO \rightarrow$$
$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \rightarrow C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$$

Les vitesses de la 1re et de la 3e phases sont peu différentes, tandis que celle de la 2e phase est beaucoup plus faible.

En 1925, Lebedev, Kobliansky et Yakubchick (132) donnent les courbes de vitesse, en fonction du temps, obtenues dans l'hydrogénation de 25 corps éthyléniques de type différent. La plupart de ces courbes présentent une grande partie à vitesse sensiblement constante ; mais pour d'autres la vitesse diminue graduellement pendant la majeure partie de l'opération.

En résumé les résultats obtenus par différents auteurs apparaissent assez variables et parfois compliqués.

Une analyse du phénomène complexe de l'hydrogénation en milieu liquide nous permettra d'interpréter plus facilement ces résultats.

Ce qui suit se rapporte plus spécialement au noir de platine avec

lequel ont été obtenus les résultats qui seront donnés comme exemple.

Fatigue du catalyseur. — Une remarque préliminaire fort importante s'impose : *Le catalyseur se fatigue toujours au cours d'une hydrogénation lorsque celle-ci dure assez longtemps.*

Il arrive même quand on opère sur de trop grandes quantités de substance, que l'absorption du gaz cesse bien avant que l'hydrogénation ne soit totale. *La fatigue du catalyseur peut donc jouer et joue souvent le rôle principal dans la diminution de vitesse*, tandis que beaucoup d'auteurs ont cherché à relier cette diminution de vitesse, *uniquement* à la variation de concentration.

Une expérience simple, montrant bien le rôle de cette fatigue, consiste à arrêter une hydrogénation en cours de route et à cesser l'agitation jusqu'au lendemain, en laissant l'appareil en place, ce qui supprime pratiquement l'absorption de l'hydrogène. Quand on recommence l'agitation, on note une vitesse plus faible que celle de la veille, parfois même une vitesse nulle. La courbe de vitesse présente donc une cassure qui ne peut être attribuée qu'à une variation dans l'activité du catalyseur, toutes les autres conditions étant restées les mêmes.

Or cette fatigue a des causes multiples : empoisonnement par des traces de substances contenues dans le solvant, ou amenées peu à peu par l'hydrogène, ou formées pendant la réaction ; perte progressive de l'oxygène adsorbé par le catalyseur ; variation de la surface du catalyseur, etc.

La loi de fatigue du catalyseur est par suite variable d'une expérience à l'autre. On ne peut espérer faire la correction correspondante. Tout au plus peut-on atténuer cette influence en employant une plus grande quantité de catalyseur et en diminuant ainsi la durée totale de l'expérience.

La fatigue du catalyseur sera donc toujours l'un des facteurs déterminant l'allure des courbes de vitesse.

Différentes phases de l'hydrogénation. — On peut distinguer 3 phases successives :

1° Dissolution et diffusion de l'hydrogène ainsi que du corps à hydrogéner vers la surface du platine ;

2° Hydrogénation proprement dite ;

3° « Evaporation » et diffusion du corps hydrogéné vers la masse du solvant.

L'une quelconque de ces 3 phases peut être assez lente pour imposer sa vitesse propre à la réaction totale.

1re phase. — Dans le liquide *il y a deux parties nettement différentes* : d'une part, la masse du solvant qui est brassée à chaque instant par l'agitation ; d'autre part une gaine de liquide qui adhère à chaque grain de platine et se déplace avec lui pendant l'agitation.

L'épaisseur de cette gaine est variable aux différents points du grain : faible en face des aspérités, plus grande en regard des cavités. *Mais dans tous les cas elle est très grande par rapport au diamètre des molécules.*

Cette pellicule ne doit pas être confondue avec la couche monomoléculaire d'adsorption de Langmuir, mais rapprochée de celle

que Noyes et Whitney (133) envisagent autour de chaque particule dans la dissolution des solides par agitation dans l'eau.

L'hydrogène dissous dans la masse du solvant diffuse à travers cette gaine de liquide pour arriver à la surface du catalyseur. La substance à hydrogéner doit diffuser de même puisqu'elle disparaît du voisinage immédiat du platine par suite de l'hydrogénation.

Ces vitesses de diffusion pourront être assez faibles pour régler la marche du phénomène total.

La diffusion du corps à hydrogéner est assez rapide pour ne jouer un rôle, le plus souvent, qu'en fin de réaction, aux concentrations très faibles.

La dissolution et la diffusion de l'hydrogène règlent au contraire la vitesse dans toutes les expériences à vitesse constante signalées plus haut.

Dans de telles expériences, 2 corps peuvent donner une même vitesse *globale* de réaction et présenter néanmoins des vitesses *propres* d'hydrogénation très différentes (vitesse de la 2e phase).

De même dans un corps diéthylénique les 2 doubles liaisons peuvent s'hydrogéner l'une après l'autre (vitesse de la 2e phase très différente pour les 2 doubles liaisons) sans que la vitesse globale, si elle est réglée par la vitesse de la 1re phase, présente de variation après fixation d'une molécule d'hydrogène.

Les hydrogénations en plusieurs temps ne sont donc pas forcément décelées par une cassure dans la courbe de vitesse.

2e phase. — L'hydrogène et le corps à hydrogéner étant en présence du platine, l'hydrogénation se produit.

A priori, on peut envisager 3 modes de réaction: 1° le corps agit par choc direct sur l'hydrogène adsorbé par le platine et activé à un degré suffisant (par déformation de la molécule, formation d'hydrure ou d'hydroxyde, peu importe) (*a*); 2° c'est le corps qui est adsorbé et activé et l'hydrogène qui agit par choc direct; 3° l'hydrogène et le corps sont adsorbés l'un et l'autre, la réaction se fait entre 2 molécules adjacentes.

Ces divers modes de réaction peuvent d'ailleurs se superposer dans une même hydrogénation.

Raisonnons par exemple dans le cas des 2 premières hypothèses.

Parmi les chocs, il n'y en a qu'un petit nombre qui soient « efficaces », ceux qui se font sur *la partie de la molécule contenant la double liaison.*

Si la double liaison est protégée par des radicaux, la fraction de chocs efficaces se trouve diminuée, il y a *empêchement stérique.*

Ce raisonnement est encore valable dans la 3e hypothèse : il suffit de remplacer la notion de chocs efficaces par celle d'adsorption efficace : les radicaux qui entourent la double liaison diminuent le pourcentage d'adsorptions qui maintiennent la molécule dans une position convenable pour que l'hydrogène voisin puisse réagir.

Ainsi l'empêchement stérique agit sur la vitesse globale par l'intermédiaire de la vitesse de la 2e phase.

(*a*) C'est un point sur lequel je reviendrai plus loin.

3ᵉ phase. — Quand le corps est hydrogéné, il reste *adsorbé pendant un temps plus ou moins long*, quitte le platine, et diffuse à travers la gaine de liquide qui entoure le grain pour atteindre la masse du solvant.

Cette phase peut être lente, soit parce que la « durée de vie » de la molécule adsorbée est grande, soit parce que la vitesse de diffusion est faible.

Dans le premier cas, il y aura à chaque instant une fraction importante de la surface du platine bloquée et par suite inactive; dans le second cas, la gaine du liquide primitif sera remplacée par une gaine d'une solution riche en corps hydrogéné à travers laquelle la diffusion de l'hydrogène pourra être ralentie.

Dans l'un ou l'autre cas, la 3ᵉ phase diminuera la vitesse globale de réaction.

Cette influence est visible dans l'hydrogénation d'un mélange d'un acide éthylénique (fumarique, maléique, cinnamique) et d'un carbure terpénique (α-pinène, carvomenthène). L'acide s'hydrogène surtout *au début et lentement*, le carbure s'hydrogène *ensuite et plus vite* (134).

Ce résultat paradoxal d'une vitesse qui croît brusquement s'explique aussitôt si on admet que l'évaporation ou la diffusion (*a*) de l'acide succinique ou hydrocinnamique est lente, tandis que celle du pinane ou du menthane est rapide.

La vitesse d'hydrogénation globale ne renseigne donc pas forcément sur la facilité réelle d'hydrogénation. Ici l'acide donne une vitesse plus faible que le carbure tout en étant plus facile à hydrogéner (vitesse de la 2ᵉ phase plus grande).

On peut interpréter de même les résultats obtenus par Skita dans l'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique (voir plus haut).

Dans le cas le plus général, la vitesse d'hydrogénation sera fonction de la fatigue du catalyseur, des vitesses de diffusion de l'hydrogène et du corps à hydrogéner, de la vitesse de la réaction entre le corps et l'hydrogène activé, de la durée d'adsorption de l'hydrure et de sa vitesse de diffusion.

La vitesse globale de réaction pourra ainsi présenter les aspects les plus divers selon le corps hydrogéné et les conditions expérimentales, aspects qu'une formule simple ne saurait synthétiser.

Ceci posé j'indiquerai rapidement l'influence de différents facteurs (température, pression, quantité de catalyseur, structure du corps) sur la vitesse globale de réaction.

Température.

L'influence de la température paraît assez faible dans bon nombre d'hydrogénations.

Boeseken (130) signale ce fait dans ses hydrogénations par le noir de platine; l'acide cinnamique, en particulier, présente une vitesse

(*a*) Il semble que ce soit la diffusion et non l'évaporation qui intervienne, car l'accroissement de vitesse ne se produit que dans certains solvants variables avec le couple étudié.

qui varie de 3 à 4 quand la température passe de 25 à 38°, soit un coefficient de température de 1,25.

Swarts (71) donne également un faible coefficient de température pour l'hydrogénation du trifluorotoluène au noir de platine.

Dans le cas du métatrifluorocrésol, ce coefficient faible à basse température augmente quand la température s'élève et passe de 1,2 entre 19° et 29°, à 1,43 entre 25° et 66°.

Swarts rattache cet accroissement du coefficient de température au fait que la proportion de trifluorométhylcyclohexane, et d'eau, qui se forment à côté du trifluorométhylcyclohexanol, augmente avec la température et entraîne une augmentation corrélative de la chaleur de « vaporisation » des corps formés.

Un coefficient de température relativement élevé (1,75) a été trouvé par Salkind dans l'hydrogénation du tétraméthylbutinediol (43).

En général, le coefficient de température est faible; c'est d'ailleurs là ce que l'on peut attendre des réactions dont la vitesse globale est réglée par celle de la 1re phase, c'est-à-dire des réactions pour lesquelles on mesure en réalité une vitesse de dissolution et de diffusion de l'hydrogène.

Pression.

Une augmentation de pression accélère l'hydrogénation. En particulier, dans le cas où la vitesse globale est réglée par la vitesse de dissolution et de diffusion de l'hydrogène, cette vitesse sera proportionnelle à la pression.

Dans certains cas il semble même que la réaction ne puisse s'effectuer que sous une pression supérieure à un certain minimum : c'est ainsi que dans l'hydrogénation de la phorone par le palladium colloïdal la réaction s'arrête à la diisobutylcétone sous une pression de 1 atmosphère 1/2, tandis qu'elle se poursuit jusqu'au diisobutylcarbinol sous une pression de 2 atmosphères. De même l'aldéhyde benzoïque donne, par le platine colloïdal, du toluène sous 2 atmosphères et du méthylcyclohexane sous 4 atmosphères (Skita) (135-136).

Une pression minimum semble donc indispensable pour obtenir le terme ultime de chacune de ces réactions.

Cependant il me paraît possible que dans certains cas, la pression ne joue qu'un rôle indirect : dans l'hydrogénation sous forte pression, la réaction étant *plus rapide*, le catalyseur a subi, quand il aborde la 2e phase de la réaction, une *fatigue moindre* que dans le cas d'une hydrogénation sous faible pression. La différence observée peut donc être due à une différence d'activité du catalyseur et ne dépendre *qu'indirectement* de la variation de la pression. En augmentant la quantité du catalyseur on pourra, même à faible pression, atteindre la 2e phase de la réaction avec un catalyseur encore assez actif pour la réaliser.

En fait Skita trouve un tel résultat pour l'oxyde de mésityle qui sous 2 atm. donne la cétone saturée quand on emploie peu de platine (0gr,03) et l'alcool saturé quand on emploie une quantité plus grande de platine (0gr,24) (136).

Solvant.

Les solvants les plus employés sont l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, parfois l'eau et dans quelques cas le pétrole, l'acétone ordinaire.

De ces solvants, c'est l'acide acétique qui est le meilleur, du moins quand on emploie comme catalyseur le noir de platine. Il est le meilleur en ce sens qu'il donne des réactions plus rapides, mais aussi parce qu'il permet certaines hydrogénations qui n'ont pas lieu dans les autres solvants. Ainsi l'hydrogénation de certaines cétones éthyléniques s'arrête à la cétone saturée dans l'alcool éthylique et se poursuit jusqu'à l'alcool saturé dans l'acide acétique. C'est le cas de la cyclohexylidène-cyclohexanone (91), de la cyclopentylidène-cyclopentanone, de l'isopropylidène-cyclopentanone (*a*).

De même l'o-allylphénol donne, avec le même noir de platine, l'*o*-propylphénol dans l'éther et l'o-propylcyclohexanol dans l'acide acétique.

Poids du catalyseur.

En général la vitesse croît quand augmente le poids du catalyseur. Toutefois dans l'hydrogénation de l'éthylène par le palladium colloïdal la vitesse est indépendante, entre certaines limites, de la quantité et de la concentration du catalyseur (Paal et Schwarz) (137).

De même dans l'hydrogénation du tétraméthylbutinediol par le palladium colloïdal, la vitesse reste constante et égale à 11-10-44 pour des poids de catalyseur de 1, 2, 3 centigrammes (Salkind) (45).

Le plus souvent, quand on augmente la quantité de catalyseur, la vitesse croît d'abord très rapidement pour les faibles quantités de catalyseur, et plus lentement par la suite.

Ainsi en hydrogénant $5^{gr},5$ de nitrobenzène dans 100 cc. d'alcool éthylique avec des poids variables de noir de platine, on obtient :

Poids de platine en centigr.	4	5	6	8	12	15	20	30
Temps en minutes pour fixer 100 cc..	absorption non mesnrable	70	40	15	7	5	2,75	1,75

Cette expérience pourrait laisser croire que l'hydrogénation de $5^{gr},5$ de nitrobenzène exige une concentration du catalyseur d'au moins 5 centigr. pour 100 cc. d'alcool.

Il y aurait ainsi un seuil d'hydrogénation, une concentration limite en catalyseur au-dessous de laquelle ne se ferait pas la réaction.

Toutefois ces résultats peuvent s'interpréter également en admettant que dans le solvant et le corps il existe des traces de substances capables d'empoisonner une quantité déterminée de catalyseur.

Cette seconde interprétation est étayée par les expériences sui-

(*a*) Expériences inédites.

vantes : on arrête une première hydrogénation au bout de quelque temps, on laisse déposer le platine, on décante le liquide clair, sur lequel on recommence une seconde hydrogénation avec un même poids du même échantillon de platine. *La vitesse est plus grande dans la 2e expérience que dans la première.* Exemples :

Poids de platine		Temps en minutes pour fixer 100 cc. (0-100)	(100-200)
13 centigrammes	1re expérience	6,5	7
	Après 1 décantation	2,25	2,25
8 —	1re expérience	12	20
	Après 1 décantation	4,5	5
5 —	1re expérience	70	
	Après 1 décantation	18	50
	Après 2 décantations	13	14
4 —	1re expérience	non mesurable	
	Après 1 décantation	85	
	Après 2 décantations	31	56
3 —	1re expérience	non mesurable	
	Après 1 décantation		—
	Après 2 décantations	80	
	Après 3 décantations	30	
2 —	1re expérience	non mesurable	
	Après 1 décantation		—
	Après 2 décantations		—
	Après 3 décantations		—
	Après 4 décantations	48	Husson (138)

Ces expériences montrent que la limite du poids de catalyseur au-dessous de laquelle l'hydrogénation ne se fait plus, est due, au moins en grande partie, à des traces de poisons contenues dans l'alcool ou le nitrobenzène, capables de rendre inactive une quantité limitée de catalyseur.

Relation entre la structure des corps et leur facilité d'hydrogénation.

Les corps aromatiques s'hydrogènent plus difficilement que les corps éthyléniques, aliphatiques ou cycliques. Aussi dans les substances aromatiques hydrogène-t-on fréquemment les chaînons latéraux sans toucher au noyau (aldéhydes aromatiques, allyl-propénylphénols, acides cinnamiques, etc.).

Comme je l'ai indiqué précédemment la comparaison de corps homologues ou isomères montre que l'hydrogénation est d'autant plus difficile que la double liaison (C=C ou C=O) est entourée d'un

plus grand nombre de radicaux et que ces radicaux sont plus ramifiés au voisinage de leur point d'attache, c'est-à-dire que *l'hydrogénation catalytique est sensible à l'empêchement stérique.*

Ceci résulte d'expériences faites sur quelques heptènes isomères, sur les acides cinnamique, méthylcinnamique et leurs éthers, sur des nonanones isomères et sur quelques homologues de la cyclohexanone.

La facilité plus grande d'hydrogénation se traduisant par une vitesse plus grande de la 2e phase de la réaction (voir plus haut), *n'entraîne pas forcément une vitesse globale plus grande*, puisque cette dernière peut, dans certains cas, n'être que la vitesse de dissolution de l'hydrogène.

Pour comparer plusieurs substances, à ce point de vue, il convient de procéder de la façon suivante : on mélange chacune d'elles à un même corps éthylénique étalon, molécule à molécule ; sur ce mélange on fixe une seule molécule d'hydrogène et on détermine la façon dont l'hydrogène s'est partagé. La substance est d'autant plus facile à hydrogéner que le pourcentage d'hydrogène fixé par elle est plus grand. Le classement obtenu pour les différentes substances comparées se montre indépendant de la qualité et de la quantité de platine, *aussi longtemps qu'on ne compare entre eux que des corps homologues ou des isomères ayant même fonction.*

Voici quelques-uns des résultats ainsi obtenus :

Les différents heptènes mélangés à l'α-pinène ont fixé (139).

Ethylpropyléthylène	$C^2H^5-CH=CH-C^3H^7$	96 0/0
Diméthylisopropyléthylène....	$(CH^3)_2C=CH-CH(CH^3)_2$	71
Méthyldiéthyléthylène.........	$(C^2H^5)_2C=CH-CH^3$	70
Triméthyléthyléthylène	$(CH^3)_2C=C(C^2H^5)(CH^3)$	65

Les acides cinnamique et méthylcinnamiques mélangés à l'α-pinène ont fixé (140).

Acide cinnamique	$C^6H^5-CH=CH-CO^2H$	85 0/0
— β-méthyl	$C^6H^5-C(CH^3)=CH-CO^2H$	32
— α-méthyl	$C^6H^5-CH=C(CH^3)-CO^2H$	22
— α-β-diméthyl	$C^6H^5-C(CH^3)=C(CH^3)-CO^2H$	18

Les nonanones suivantes, dérivant de l'acétone par substitution

de 2, 3, 4 ou 6 radicaux. mélangés au thymol (1 mol. de cétone pour 1/3 de mol. de thymol) ont fixé (141) :

Dipropylacétone...........	$C^3H^7\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$	62 0/0
Méthyléthylpropylacétone..	$(CH^3)(C^2H^5)CH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7$	48
Diméthyldiéthylacétone....	$(CH^3)(C^2H^5)CH\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)(C^2H^5)$	23
Hexaméthylacétone........	$(CH^3)_3C\text{-}CO\text{-}C(CH^3)_3$	15

La cyclohexanone, la *p*.méthyl-, l'*o*.méthyl-, l'o.propyl-, l'*o*-isopropyl-, l'*o*.cyclohexyl-cyclohexanones, opposées molécule à molécule à la menthone, ont fixé respectivement 88, 84, 83, 69, 58 et 54 0/0 de la molécule d'hydrogène absorbée par le mélange. On voit en particulier que le radical isopropyle plus ramifié que le radical propyle, gêne d'avantage l'hydrogénation de la fonction cétone (142).

Dans un travail récent, Lebedev, Koblianski et Yakubchick (132) en comparant les vitesses globales d'hydrogénation d'un grand nombre de corps éthyléniques des types :

$$R_1\text{-}CH=CH^2 \qquad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=CH^2 \qquad R_1\text{-}CH=CH\text{-}R_2$$

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}R_3 \quad \text{et} \quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

arrivent à une conclusion analogue : les dérivés monosubstitués sont les plus faciles à hydrogéner, les tétrasubstitués sont les plus difficiles, les di- et les tri-substitués se classent entre les précédents et sont peu différents entre eux.

D. — Rôle de l'oxygène.

Le rôle que joue l'oxygène dans les hydrogénations catalytiques a donné naissance à différentes controverses.

Comme on l'a vu au début de cette conférence, un noir de platine fatigué au cours d'une expérience et devenu incapable de poursuivre l'hydrogénation, alors qu'une partie de la substance mise en œuvre reste inaltérée, peut être régénéré et mis en état de continuer l'hydrogénation par *simple exposition à l'air* après lavage à l'éther

C'est une constatation que la pratique courante des hydrogénations permet de faire à chaque instant.

Ce procédé de régénération du platine que j'utilise depuis 1909 que j'ai décrit en 1913 (19) permet d'employer presque indéfiniment le même échantillon de catalyseur et de lui faire effectuer les hydrogénations les plus diverses.

Willstätter et Waldschmidt-Leitz ont cherché à préciser et à interpréter le rôle de l'oxygène dans cette régénération du platine et dans le phénomène catalytique lui-même; ces auteurs (143-144), ont publié un intéressant travail sur cette question en 1921.

Le platine mis en suspension dans l'acide acétique et agité dans l'hydrogène perd peu à peu l'oxygène qu'il avait adsorbé.

On peut suivre la réaction avec l'iodure de potassium, sur lequel réagit l'oxygène adsorbé avec mise en liberté d'iode.

Le noir de platine agité pendant 4 heures contient encore un peu d'oxygène. Il est équivalent au noir riche en oxygène vis-à-vis du menthène, mais il hydrogène beaucoup plus lentement le benzène.

Le platine agité pendant 30 heures ne contient plus d'oxygène. *Il est complètement inactif vis-à-vis du limonène, du benzène, du cyclohexène, du pyrrol.*

Si on le met en présence d'oxygène il est réactivé et il hydrogène facilement tous ces corps.

Le platine devient également presque inaclif si on le maintient dans le vide à 100° pendant 3 heures.

Quand une hydrogénation s'arrête en cours de route par fatigue du catalyseur, on constate que celui-ci ne contient plus d'oxygène.

Certains poisons, comme la glycérine, le thiophène, agissent sur le platine en le privant d'oxygène.

Le palladium colloïdal et le nickel en milieu liquide n'hydrogènent également que s'ils contiennent de l'oxygène. Les auteurs interprètent le rôle de l'oxygène par l'existence d'un peroxyde de platine (ou d'un hydrate, ou d'un acétate) qui fixe 2 H et les cède ensuite au corps à hydrogéner :

$$Pt\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix} + H^2 \rightleftarrows \begin{matrix}H\diagdown\\ \\H\diagup\end{matrix}Pt\begin{matrix}\diagup O\\ \mid\\ \diagdown O\end{matrix}$$

Les métaux dépourvus d'oxygène seraient complètement incapables de catalyser les hydrogénations.

Ces conclusions n'ont pas été adoptées par tous les chimistes et plusieurs expériences leur ont été opposées.

Skita (101) hydrogène la pulégone en menthone par du palladium colloïdal obtenu en mélangeant une solution de chlorure de palladium à une solution de gomme arabique, privées au préalable de tout l'oxygène dissous par une ébullition prolongée.

L'hydrogène employé est débarrassé de son oxygène par le pyrogallate de potasse puis par le cuivre rouge.

La vitesse est la même que lorsqu'on ne prend aucune précaution pour éliminer l'oxygène du catalyseur.

Une hydrogénation de la *p*.xylidine par le platine colloïdal conduit aux mêmes résultats. Skita hydrogène aussi, par le platine colloïdal en milieu chlorhydrique, du *p*.xylénol en présence d'iodure de potassium. La réaction n'a pas lieu à froid, mais elle se fait à 50°. Comme l'acide iodhydrique enlève tout l'oxygène du platine, *la présence de cet oxygène n'est donc pas indispensable pour ces hydrogénations.*

Käb (145) prépare le noir de platine par pulvérisation électrique

du métal dans uu gaz à la pression ordinaire; il mesure son activité par la décomposition de l'acide formique en gaz carbonique et hydrogène. Si la pulvérisation est faite dans l'hydrogène le platine est inactif, mais on peut lui rendre son activité en brûlant cet hydrogène par l'oxygène. *Le platine pulvérise dans l'oxygène est inactif.* Le plus actif est celui qui ne contient aucun gaz occlus. Etant donné ces résultats Käb considère comme peu vraisemblable la nécessité de la présence d'oxygène dans les hydrogénations catalytiques.

Hofmann (146 à 148) et Bodenstein (149) arrivent, indépendamment l'un de l'autre, par l'étude de la catalyse des mélanges hydrogène-oxygène et par des mesures de différence de potentiel au contact, à conclure à *la non-existence d'un oxyde* à la surface du platine contenant de l'oxygène.

Je citerai enfin des expériences faites à ce sujet dans mon laboratoire par M. Husson (138) qui ont donné les résultats suivants :

Noir de platine 1 gr. — Acide acétique 100 cc.

Cyclohexène 4 gr......	Pt privé d'oxygène (*a*).	300 cc. en 70 min.
	Pt témoin	300 cc. en 3 —
Acide cinnamique 5gr,5.	Pt privé d'oxygène	100 cc. en 64 —
	Pt témoin	100 cc. en 3 —
Acétophénone 4 gr.....	Pt privé d'oxygène	pas d'absorption
	Pt témoin	100 cc. en 29 min.

Le platine contenant de l'oxygène se montre, dans ces expériences bien supérieur à celui qui n'en contient pas.

La question du rôle de l'oxygène n'est donc pas définitivement tranchée.

Ce rôle peut d'ailleurs être multiple : l'oxygène peut brûler les impuretés accumulées peu à peu à la surface du platine, détruire l'hydrure stable qui s'y serait formé et régénérer ainsi la surface du catalyseur. Il peut de plus, au cours de l'hydrogénation, libérer à chaque instant par sa disparition progressive une fraction de surface neuve. Enfin, sans être indispensable à toutes les hydrogénations, *il peut jouer un rôle très important d'activeur*, comme je l'indiquerai par la suite, *rôle d'autant plus important que le catalyseur sera moins actif et que la substance employée sera plus difficile à hydrogéner.*

E. — Role des poisons.

Les catalyseurs métalliques sont très sensibles à bon nombre de

(*a*) Le platine était débarrassé de son oxygène par chauffage vers 150-160° pendant quelques heures dans l'hydrogène (privé d'oxygène par le cuivre chauffé au rouge), refroidi dans l'azote (privé de même d'oxygène) et introduit dans l'acide acétique, porté au préalable à l'ébullition dans l'azote pendant une heure. Le platine témoin était chauffé de même, mais dans l'air. L'hydrogène employé était privé d'oxygène par passage sur le cuivre au rouge.

substances qui, à l'état de traces, en paralysent les propriétés catalytiques.

Bredig et Ikeda (150), dans une étude de poisons sur la décomposition de l'eau oxygénée par le platine colloïdal ont mis en relief l'extrême sensibilité de ce catalyseur vis-à-vis de certaines substances qui agissent déjà à *des concentrations inférieures au millionième*. Ainsi l'activité du platine est diminuée de moitié par l'acide cyanhydrique, le chlorure de cyanogène, l'iode, le sublimé aux concentrations respectives de 1 milligramme dans 21, 13, 7, 2,5 litres. L'hydrogène sulfuré, l'hypophosphite de soude, l'oxyde de carbone, le phosphore, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, le cyanure mercurique, le sulfure de carbone sont également des poisons très énergiques.

Une autre expérience qui montre bien la grande sensibilité du platine et du pallanium est celle de Paal et Hartmann (151) sur la catalyse du mélange d'hydrogène et d'oxygène. Si ces gaz ont été conservés pendant quelque temps sur le mercure, l'activité du catalyseur décroît rapidement sous l'influence des traces de mercures contenues dans les gaz.

Etant donnée l'action sur le catalyseur, de substances aussi variées et à l'état de traces aussi faibles, il est clair que des poisons, de nature inconnue et à des doses inappréciables, apportés par le solvant, l'hydrogène ou le corps lui-même, pourront jouer, comme il a été dit plus haut, un rôle capital sur l'allure des courbes de vitesse d'hydrogénation.

Comme expériences se rattachant à cette question du rôle des substances étrangères, sur les catalyseurs, on peut citer celles de Paal (152 à 154) montrant que les métaux et leurs sels employés comme support du platine et du palladium, à l'exception du magnésium et du nickel, diminuent fortement l'activité du catalyseur. Mais ici la substance étrangère est en quantité bien plus grande que le catalyseur lui-même et les conclusions de cette étude ne sauraient s'appliquer au cas où ces mêmes substances se trouvent à l'état de traces.

Ainsi l'on a vu, à propos des aldéhydes et des cétones, que le fer incorporé en petite quantité au platine facilite beaucoup l'hydrogénation de ces corps. Ce rôle de « promoteur » n'est pas spécial au fer; il semble même très général puisque Adams (84) l'a constaté, à un degré plus ou moins grand, dans l'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque, sur une trentaine de métaux ou sels métalliques. Il y a ici une action sélective : ces substances ne favorisent que l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones et non celle des corps éthyléniques, qu'elles peuvent même entraver (Adams 88).

Une même substance peut agir, suivant sa concentration, soit comme « promoteur » soit comme poison : ainsi dans l'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque, le zinc incorporé à l'oxyde de platine, à la dose de 0,3 0/0 est sans effet; à la dose de 3 0/0 il augmente beaucoup la vitesse de réaction, et à la dose de 30 0/0 il empêche complètement l'hydrogénation.

E. B. Maxted (155 à 158), dans une étude du mécanisme de l'empoisonnement du platine et du palladium, a montré qu'il existe un

parallélisme étroit entre l'action du poison sur l'activité hydrogénante du catalyseur et sur son pouvoir d'occlusion de l'hydrogène.

Ces deux propriétés diminuent d'abord proportionnellement à la quantité de poison introduite, puis à partir d'une certaine valeur plus lentement que ne le veut cette loi linéaire. La quantité de poison adsorbée par le catalyseur est elle-même proportionnelle à la concentration du poison dans le solvant, jusqu'au moment où la surface du catalyseur approche de la saturation.

Une série d'expériences faites, avec le sulfure de carbone comme poison, nous ont amenés aux conclusions suivantes (138 et 159) :

La quantité de poison nécessaire pour arrêter complètement une hydrogénation est proportionnelle au poids de platine, elle est indépendante du poids de la substance à hydrogéner, *mais dépend de sa nature*. Ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, il faut $0^{mgr},4$, $0^{mgr},8$, $1^{mgr},1$ de sulfure de carbone pour arrêter l'hydrogénation de l'acétophénone, du nitrobenzène, du cyclohexène.

Un platine pourra donc être incapable d'hydrogéner l'acétophénone et capable d'hydrogéner encore le nitrobenzène ou le cyclohexène.

On peut vérifier ce fait par une expérience directe : on introduit du cyclohexène dans la solution d'acétophénone qui ne s'hydrogène plus, l'absorption recommence aussitôt. Exemple :

Solvant 50 cc. alcool. Platine $0^{gr},2$	Temps en minutes pour fixer 25 cc.
5 gr. d'acétophénone............	6 — 7,5 — 9
Addition de $0^{mgr},4$ de CS^2.......	Arrêt de l'absorption
— de 1 gr. de cyclohexène.	3,5 — 4 — 4 — 4

D'autres expériences faites sur les couples œnanthol-nitrobenzène, acide cinnamique-cyclohexène ont donné de semblables résultats.

Voici une expérience portant sur trois corps successifs : propione, pipéronal, nitrobenzène.

Solvant 50 cc. acide acétique. Platine 5 gr.	Temps en minutes pour fixer 25 cc.
5 gr. de propione................	3,5 — 4 — 4 — 4,5
Addition de $2^{mgr},3$ de CS^2.......	Arrêt de l'absorption
— de 2 gr. de pipéronal...	3 — 3 — 3,5 — 4
— de 1 $^{mgr},4$ de CS^2.......	Arrêt de l'absorption
— de 2 gr. de nitrobenzène.	1,5 — 1,5 — 2 — 2

L'activité du platine varie donc progressivement sous l'action de doses croissantes de poison. Cette variation porte non seulement sur *la quantité* d'hydrogène fixée dans un temps donné, mais aussi sur *la qualité* des hydrogénations que peut effectuer le platine.

Les choses se passent comme si l'hydrogène pouvait être activé à des degrés différents et comme si chaque corps ne pouvait être hydrogéné par l'hydrogène activé au-dessous d'un certain degré.

F. — Mécanisme de la catalyse par le platine et le palladium.

Le mécanisme de l'hydrogénation par le platine ou le palladium a donné lieu à différentes interprétations qui sont d'ailleurs les interprétations générales de la catalyse d'hydrogénation *(a)* : formation d'hydrogène atomique ou ionique, formation d'une combinaison intermédiaire (hydrure, hydroxyde ou hydrate), adsorption et déformation de la molécule.

Ces différentes conceptions sont assez floues, partant assez souples, pour se plier, grâce à quelques hypothèses supplémentaires de circonstances, à l'interprétation des différents faits observés.

Je voudrais cependant dire quelques mots sur l'hydrogénation des corps à système de doubles liaisons conjuguées, dont les résultats me paraissent fournir un argument en faveur de la théorie de l'hydrogène adsorbé et déformé.

Les corps à doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire du type $>\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{C}<$ présentent les deux propriétés classiques suivantes :

1° Quand on les hydrogène par le sodium et l'alcool ou l'acide acétique, l'amalgame de sodium ou d'aluminium et l'eau, le zinc et l'acide acétique, il se fixe 2 H en 1.4 et l'on obtient le corps monoéthylénique $>CH-CH=CH-CH<$ ce que l'on interprète en admettant l'*existence de 2 points de moindre saturation en 1 et 4.*

2° Les corps à doubles liaisons conjuguées *sont plus faciles à hydrogéner*, par ces méthodes, que leurs isomères à doubles liaisons séparées, ou que les corps monoéthyléniques.

Ce résultat a été établi par de nombreuses expériences portant sur des systèmes conjugués purement carbonés ou contenant 3 carbones et 1 oxygène (acides, éthers-sels ou cétones α-éthyléniques). La facilité d'hydrogénation des systèmes conjugués s'interprête par une non-saturation en 1.4 plus grande que celle des carbones portant une double liaison isolée.

Or, l'hydrogénation par le platine ou le palladium conduit à des résultats tout différents.

1° On n'a jamais pu fixer par catalyse 2H en 1.4 et obtenir le dihydrure : la cinnamalacétone, l'acide cinnamalmalonique, l'acide pipérique, la pipérine, par fixation d'une molécule d'hydrogène avec le palladium colloïdal donnent un mélange du corps primitif et du tétrahydrure (Paal) (36); l'acide cinnamalacétique et le cinnamalcamphre se comportent de même (160).

2° Les doubles liaisons conjuguées ne sont pas plus faciles à hydrogéner par le platine que les doubles liaisons non conjuguées. Ainsi dans la carvone (A) la double liaison extérieure qui est isolée s'hydrogène avant la double liaison intérieure qui fait partie

(a) Voir en particulier : Bodenstein et Finck (162), Langmuir (163), Taylor (164), Armstrong et Hildich (165), Boswel et Bailey (166).

d'un système conjugué (35).

(A)

Le cyclohexène et le styrolène, qui n'ont qu'une double liaison dans la chaîne latérale, s'hydrogènent plus facilement que la benzylidène-acétone, l'acide cinnamique, les acides α et β-méthylcinnamiques qui possèdent un système conjugué dans la chaîne. De même l'acide allylacétique s'hydrogène aussi facilement que l'acide propylidène-acétique et plus facilement que l'acide diméthylacrylique qui tous les deux présentent un système conjugué (160).

Il y a donc opposition nette entre les résultats donnés par les méthodes à hydrogène naissant et la méthode catalytique. On peut interpréter facilement cette différence si l'on admet que l'hydrogène agit sous forme d'*atomes libres* à l'état naissant et sous forme de *molécules* dans la catalyse. Dans ce dernier cas, il est naturel de supposer que les deux atomes d'une molécule d'hydrogène ne se séparent que lorsqu'ils se trouvent *simultanément* dans le champ d'attraction des 2 atomes de carbone sur lesquels ils doivent se fixer. Or les positions 1.4 sont en général trop éloignées l'une de l'autre pour que les 2 atomes *d'une même molécule* d'hydrogène soient, *en même temps* en regard de 1 et 4, d'où une *impossibilité mécanique* à fixer, par catalyse, de l'hydrogène en 1.4, impossibilité qui n'existe pas dans les méthodes donnant de l'hydrogène naissant, c'est-à-dire de l'hydrogène atomique. Ne pouvant être hydrogéné en ses deux points de moindre saturation 1.4, le système de doubles liaisons conjuguées n'apportera pas à la molécule d'aptitude particulière à l'hydrogénation par catalyse.

Si l'hydrogénation se faisait par l'intermédiaire d'un hydrure ou d'un hydroxyde, les 2 atomes d'hydrogène d'une même molécule d'hydrure ou d'hydroxyde seraient assez éloignés l'un de l'autre pour être simultanément dans le champ d'action des atomes 1.4 et la facilité d'hydrogénation spéciale aux doubles liaisons conjuguées devrait apparaître dans les méthodes catalytiques.

Ceci posé, et compte tenu des différents résultats exposés plus haut, voici comment on peut se faire une image de la catalyse par le noir de platine (2e phase).

La molécule d'hydrogène est adsorbée par le catalyseur et ses 2 atomes, tout en restant liés l'un à l'autre, sont soumis à des forces qui tendent à déformer la molécule. Par suite, ces 2 atomes sont plus aptes à entrer en réaction, puisque plus faciles à séparer que les atomes d'une molécule libre.

La molécule adsorbée est donc « activée ».

Les forces « activantes » varient avec la répartition dans l'espace des atomes de platine voisins de la molécule d'hydrogène, c'est-à-

dire avec la *forme* de l'élément de surface qui porte la molécule d'hydrogène.

L'atome de métal situé au sommet d'une aspérité n'échange des forces avec les autres atomes métalliques que dans un angle solide petit et dispose par suite de plus d'affinité résiduelle que l'atome situé sur un élément plan de la surface (Taylor). Ces aspérités constituent les zones les plus actives. Pendant la vie du catalyseur, sa surface relativement plastique se modifiera progressivement : la période de formation du noir de platine que l'on observe pour certaines hydrogénations (*a*) correspondra à l'apparition de zones actives, par apparition de nouvelles aspérités ou déformation des aspérités déjà existantes. La perte partielle, mais définitive, de l'activité du catalyseur, c'est-à-dire la fatigue que l'on ne peut éliminer par la régénération à l'oxygène, correspondra à la disparition partielle de ces mêmes zones actives, par augmentation de leur rayon de courbure ou combinaison de leurs atomes métalliques avec les poisons Enfin la perte totale de toute activité du catalyseur sera la conséquence d'un aplanissement de sa surface ou de la disparition de celle-ci en tant que surface de métal non combiné.

Mais les forces activantes ne sont pas déterminées uniquement par les atomes métalliques, *elles varient aussi avec le nombre, la nature et la position des autres molécules adsorbées voisines.* Certaines de celles-ci, comme l'oxygène ou l'acide acétique favorisent la déformation de la molécule d'hydrogène; d'autres, comme le sulfure de carbone, agissent en sens inverse, soit qu'elles fassent disparaître l'oxygène par combinaison, soit qu'elles captent une partie des forces libres des atomes du catalyseur et diminuent leur attraction pour l'hydrogène.

La molécule d'hydrogène peut donc être activée à des degrés différents.

A un même instant, sur un même catalyseur, il existe des molécules d'hydrogène activées à des degrés divers. En tout point où diminue la densité de l'oxygène, diminue le degré d'activation de l'hydrogène. Ce degré diminue également par une augmentation de la densité d'un poison.

D'autre part le corps à hydrogéner est lui-même adsorbé et sa molécule plus ou moins déformée.

Pour s'hydrogéner cette molécule *exige un hydrogène activé à un degré supérieur à un certain minimum.*

Ce minimum est variable d'un corps à l'autre : par addition

(*a*) Comme exemple de la période de formation du catalyseur et de sa fatigue progressive, je citerai les faits suivants : un noir de platine préparé depuis quelques jours et n'ayant pas encore été utilisé, se montra complètement incapable d'hydrogéner le camphre en solution acétique. Après avoir effectué une hydrogénation de l'allylphénol et avoir été régénéré par notre procédé habituel, il transforma facilement le camphre en isobornéol. Employé dans 15 opérations successives sur le camphre, ce platine perdit peu à peu ses propriétés catalytiques, mais il les perdit seulement vis-à-vis du camphre, il put en effet, par la suite, hydrogéner facilement le pinène, la menthone, le phénol, l'acide undécylénique, l'acide diméthylacrylique, l'oxyde de mésityle.

limitée de sulfure de carbone, le platine devient incapable d'hydrogéner l'acide cinnamique alors qu'il hydrogène encore facilement le cyclohexène; de même, par soustraction limitée d'oxygène, il devient incapable d'hydrogéner le benzène, alors que son action sur le menthène n'a pas faibli.

Si pendant la catalyse, l'oxygène ne joue qu'un rôle de promoteur, c'est-à-dire s'il ne fait qu'*augmenter* l'action propre du catalyseur, la présence de l'oxygène pourra être *indispensable* dans toutes les hydrogénations réalisées par un catalyseur *peu actif* par lui-même (noir de platine) et n'être pas nécessaire dans le cas d'un catalyseur très actif (platine ou palladium colloïdal), sauf peut-être pour les hydrogénations très difficiles.

La condition que la molécule d'hydrogène soit activée à un degré supérieur à un certain minimum, est *nécessaire* mais non *suffisante* pour que la rencontre de cette molécule et de la molécule à hydrogéner soit suivie de réaction. *Le contact sera inefficace s'il se fait sur une partie de la molécule organique ne contenant pas la double liaison.*

Deux facteurs peuvent augmenter le nombre des contacts inefficaces :

1° L'empêchement stérique apporté par les radicaux qui protègent la double liaison, ainsi qu'on l'a vu précédemment:

2° L'existence d'une *orientation* de la molécule organique adsorbée.

Si cette molécule a une orientation, c'est-à-dire une position définie qui ne peut varier librement pendant la durée d'une adsorption, l'orientation pourra être telle que la double liaison émerge au-dessus de la couche monomoléculaire d'hydrogène activé, auquel cas l'hydrogénation ne pourra se faire, l'adsorption sera inefficace.

Les corps monoéthyléniques seront adsorbés le plus souvent par les valences résiduelles de la double liaison qui se trouvera ainsi dans la couche d'hydrogène activé.

Mais pour les corps polyéthyléniques, on peut concevoir des structures telles que l'adsorption faite sur l'une des doubles liaisons, maintienne une autre double liaison en dehors de la couche activée : la molécule s'hydrogénera partiellement dans une 1re adsorption et devra « s'évaporer », subir une 2e adsorption pour être hydrogénée complètement.

C'est donc là un 3e facteur qui peut déterminer les hydrogénations en plusieurs temps, les 2 autres étant la différence du degré d'activation de l'hydrogène nécessaire aux doubles liaisons considérées et l'empêchement stérique variable de l'une à l'autre.

Enfin pour interpréter l'action des « promoteurs » qui ne se fait sentir que dans l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones, on peut faire appel à une protection, apportée au catalyseur par le promoteur, protection qui aurait pour effet d'empêcher la désoxygénation du catalyseur par les aldéhydes ou les cétones. Mais on peut concevoir une autre action du promoteur : le platine pur serait rapidement empoisonné par suite d'une adsorption énergique et durable de l'aldéhyde ou de la cétone, adsorption rendue vraisem-

blable par le fait que les aldéhydes et les cétones donnent facilement le platine à l'état de colloïde, dans l'action de l'hydrogène sur le chlorure de platiue. Le promoteur aurait pour rôle d'arracher au platine ces molécules adsorbées et de lui conserver ainsi une surface libre, susceptible d'eflectuer l'hydrogénation catalytique (Carothers et Adams).

Telle est, rapidement esquissé, un essai d'interprétation de l'hydrogénation catalytique par le platine et le palladium, interprétation basée essentiellement sur les trois hypothèses suivantes :

1° L'hydrogénation se fait par l'hydrogène à l'état de molécule;

2° La molécule d'hydrogène adsorbée peut être activée à un degré variable, fonction de la nature et de la position des différents atomes ou molécules qui l'entoureut;

3° Chaque corps exige, pour s'hydrogéner une molécule d'hydrogène activée à un degré supérieur à un certain minimum, minimum variant d'un corps à l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fokin, *Zeit. f. Electroch.*, 1906, t. **12**, p. 749.
2. Fokin, *Zeit. f. angew. Chem*, 1909, t. **22**, p. 1451 et 1492.
3. Willstaetter et W. Mayer, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 1475.
4. Loew, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 289.
5. Paal et Amberger, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 1406.
6. Paal et Gerum, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2209.
7. Paal et Gerum, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2273.
8. Paal et Roth, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2282.
9. Paal et Roth, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1541.
10. Paal et Gerum, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 1553.
11. Paal et Hartmann, *D. ch. G.*, 1909 t. **42**, p. 2239.
12. Paal et Hartmann, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 3930.
13. Skita, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1630.
14. Lespieau et Vavon, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 1333.
15. Vavon, *C. R.*, 1909, t. **149**, p. 997.
16. Lespieau, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1761.
17. Fournier, *Bull.* (4), 1910, t. **7**, p. 23.
18. Breteau, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 1368.
19. Vavon, Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1913, p. 19.
20. Vavon, *Ann. de Chim.*, 1914, t. **1**, p. 148.
21. Willstaetter et Waldschmidt-Leitz, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 121.
22. Zelinsky et Glinka, *J. Soc. chim. Russe*, 1911, t. **43**, p. 1085.
23. Mac Dermott, *Am. chem. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 336.
24. Faillebin, *Ann. de Chim.*, 1925, t. **4**, p. 156.
25. Voorhees et Adams, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1397.
26. Adams et Schriner, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2171.

27. Carothers et Adams, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 1071.
28. Zelinsky et Glinka, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2309.
29. Skita et Meyer, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3579.
30. Kelber et Schwartz, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1946.
31. Straus et Grindel, *Lieb. Ann. Chem.*, t. **439**, p. 293.
32. Bourguel, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1753.
33. Grignard et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 93.
34. Vavon, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1675.
35. Vavon, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 68.
36. Paal, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 2221.
37. Grignard et Escourrou, *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 543.
38. Vavon, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 409; *Bull.*, 1914, t. **15**, p. 287.
39. Lespieau, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 886.
40. G. Dupont, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1913, t. **30**, p. 524.
41. G. Dupont, *C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1623.
42. Salkind, *J. Soc. chim. Russe*, 1914, t. **45**, p. 1875.
43. Salkind et Pichtchikof, *J. Soc. chim. Russe*, 1914, t. **46**, p. 1527.
44. Salkind et Bystriakof, *J. Soc. chim. Russe*, 1915 t. **47**, p. 680.
45. Salkind et Kwapischewsky, *J. Soc. chim. Russe*, 1915, t. **47**, p. 688.
46. Salkind et Mlle Markariane, *J. Soc. chim. Russe*, 1916, t. **48**, p. 538.
47. Salkind et Vilenkina. *J. Soc. chim. Russe*, 1917, t. **49**, p. 130.
48. Salkind et Mlle Tsitsianova, *J. Soc. chim. Russe*, 1918, t. **50**, p. 19.
49. Salkind et Mme Bessonova, *Journ. Soc. chim. Russe*, 1921, t. **53**, p. 279.
50. Salkind, *Zeit. f. ph. Ch.*, 1923, t. **104**, p. 177.
51. Locquin et Sung Wounseng, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1551.
52. Paal et Schwartz, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1202.
53. Bourguel et Yvon, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 224.
54. Willstaetter et Hatt, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1471.
55. Skita et Berendt, *D. ch. G.*, 1919, t. **52**, p. 1519.
56. Vavon, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1705.
57. Vavon et Berton, *Bull.*, 1925, t. **37**, p. 296.
58. Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 357.
59. Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 677.
60. Heckel et Adams, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 1712.
61. Vavon et Détrie, *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1231.
62. Grignard et Mingasson, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 22.
63. Skita, *D. ch. C.*, 1920, t. **53**, p. 1792.
64. Skita et Schnek, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 144.
65. Skita, Haüber et Scharenberg, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1014.
66. Skita, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2234.
67. Skita, *Ann. Chem.*, 1923, t. **431**, p. 1.
68. Chavanne et Becker, *Bull. Soc. chim. Belge*, 1922, t, **31**, p. 95.
69. Willstaetter et Seitz, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1388.
70. Schmidt et Ernst Fischer, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4225.
71. Borsch et Heimbürger, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 452.
72. Büsch et Stöve, *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 1063.
73. Swarts, *Académie R. de Belgique*, 1920, p. 399.
74. Swarts, *Académie R. de Belgique*, 1923, p. 346.

75. ROSENMUND et ZETZSCHE, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 578.
76. ROSENMUND, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 585.
77. ROSENMUND et ZETZSCHE, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 425 et 638,
78. ROSENMUND, ZETZSCHE et FLÜTSCH, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2888.
79. ROSENMUND, ZETZSCHE et WEILER, *D. ch G.*, 1923. t. **56**, p. 1481.
80. ZETZSCHE et ARND, *Helv Ch. Acta*, 1925, t. **8**, p. 591.
81. ROSENMUND et JORDAN, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 160
82. VAVON, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 359.
83. SHRINER et ADAMS, *Am. chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 1683.
84. CAROTHERS et ADAMS, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 1047.
85. SKITA, *D. ch. G.*. 1915, t. **48**, p. 1486.
86. VAVON, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1795.
87. SKITA, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1685.
88. ADAMS et GARVEY, *Am. chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p, 477.
89. VAVON et COUDERC, *C. R.*, 1924, t. **179**, p. 405.
90. VAVON et PEIGNIER, *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 924.
91. VAVON, ANZIANI et HERYNK *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 1138.
92. VAVON, *Bull.*, 1926, t. **39**, p. 666.
93. RUPE et HODEL, *Helv. chim. Acta*, 1923, t. **6**, p. 865.
94. ROSENMUND et PFANKUCH, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2258.
95. CAROTHERS et JONES, *Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 3051.
96. CUSMANO, *Atti r. Ac. Linc.*, 1917, t. **26**, p. 87.
97. NORD, *D. ch. G.*, 1919, t. **52**, p. 1705.
98. SONN et SCHELLENBERG, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1513.
99. WIELAND, *Ann. Chem.*, 1922, t. **424**, p. 77.
100. KOHLER et DRAKE, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**. p. 1281.
101. SCHMIDT, ASCHERL et MAYER, *D. ch. G.*, 1925, t. **58**, p. 2430.
102. KOHLER et DRAKE, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 2144.
103. CUSMANO, *Gazz. chim. ital.*, 1921, t. **51**, p. 306.
104. SKITA, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 139.
105. GULEWITSCH, *D. ch. G.*, 1921, t. **57**, p. 1615.
106. LOCHTE et BAILEV, *Journ. of Ind. et Eng. Chemie*, 1920, p. 1024.
107. LOCHTE, NOYES et BAILEY, *Am. chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 2597.
108. POTH et BAILEY, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 3001.
109. LOCHTE, NOYES et BAILEY, *Am chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2556.
110. NEIGHBOURG, FORSTER, CLARK, MILLER et BAILEY, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 1557.
111. LOCHTE et BAILEY, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1799.
112. TAIPALE, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 951.
113. TAIPALE et SMIRNOFF, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1791.
114. TAIPALE, *Journ. Soc. chim. Russe*, 1923, t. **54**, p. 638.
115. TAIPALE, *Journ Soc. chim. Russe*, 1926, t. **56**, p. 81.
116. TAIPALE, *Journ. Soc. chim. Russe*, 1926, t. **57**, p. 487.
117. SKITA, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3312.
119. WILLSTAETTER et JAQUET, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 777.
120. HESS et LEIBRANDT, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 385.
121. SKITA, *D. ch. G.*, 1921, t. **57**, p. 1977.
122. SKITA et BRUNNER, *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 1597.
123. WIENHAUS et SORGE, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1927.
124. WIENHAUS, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1656.
125. WINDAUS et DALMER, *D. ch. G.*, 1920. t. **53**, p. 2304.

126. BARTEGLINI et MARTEGIANI, *Gazz. chim. ital.*, 1912, t. **42**, (2e partie), p. 417.
127. KAUFMANN et ADAMS, *Am. chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 3029.
128. BORSCHE, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 682.
129. BORSCHE et FRANCK, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 237.
130. BOESEKEN, VAN DER VEIDE et MOM, *R. tr. ch. Pays-Bas*, 1916, t. **35**, p. 260.
131. BOESEKEN et BILHEIMER, *R. tr. ch. Pays-Bas*, 1916, t. **35**, p. 288.
132. LEBEDEV, KOBLIANSKY et YAKUBCHICK, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 417.
133. NOYES et WHITNEY, *Am. chem. Soc.*, 1897, t. **19**, p. 930.
134. VAVON, *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 360.
135. SKITA et RITTER, *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3393.
136. SKITA, *D. ch. G.*. 1915, t. **48**, p. 1486.
137. PAAL et SCHWARTZ, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 994.
138. A. HUSSON, Thèse d'Université de Nancy, 1923, p. 13.
139. VAVON et KLEINER, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 401.
140. VAVON et HUSSON, *C. R.*, 1923, t. **176**, p. 989.
141. VAVON et IVANOFF, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 453.
142. VAVON et COUDERC, *Soc. Chim. belge*, numéro édité en hommage à M. L. Crismer, 1927, p. 25.
143. WILLSTAETTER et WALDSCHMIDT LEITZ, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 113.
144. WALDSCHMIDT LEITZ et SEITZ, *D. ch. G.*,1925, t. **58**, p. 563.
145. KAEB, *Zeit. f. Phys. Ch.*, 1925, t. **115**, p. 221.
146. HOFMANN et ZIPFEL, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 298.
147. HOFMANN, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 573.
148. HOFMANN, *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 1165.
149. BODENSTEIN, *Ann. Chem.*, 1924, t. **440**, p. 177.
150. BREDIG et IKEDA, *Zeit. f. Phys. Ch.*, 1901, t. **37**, p. 1.
151. PAAL et HARTMANN, *D. ch. G.*, 1918, t. **51**, p. 711 et 894.
152. PAAL, *D. ch, G.*, 1911, t. **44**, p. 1013.
153. PAAL et KARL, *D. ch., G.*, 1913, t. **46**, p. 3069.
154. PAAL et WINDISCH, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 4010.
155. E. B. MAXTED, *Chem Soc.*, 1920, t. **117**, p. 1501.
156. E. B. MAXTED, *Chem. Soc.*, 1921, t. **119**, p. 225 et 1280.
157. E. B. MAXTED, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1760.
158. E. B. MAXTED, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 73.
159. VAVON et HUSSON, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 277.
160. VAVON et JAKES, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 81.
161. LOEVE et ASO, *C. Bl.*, 1906, t. **2**, p. 492.
162. BODENSTEIN et FINCK, *Zeit. f. Phys. Ch.*, 1907, t. **60**, p. 1.
163. LANGMUIR, *Am. chem., Soc.*, 1916, t. **38**, 2221.
163. LANGMUIR, *Trans. Faradays Soc.*, 1922, t. **17**, p. 621.
164. TAYLOR, *Ph. Chemistry*, 1921, t. **28**, p. 897.
TAYLOR, *Ph. Chemistry*, 1926, t. **30**, p. 145.
TAYLOR, *Proc. Royal. Soc.*, 1925, t. **108** A, p. 105.
165. ARMSTRONG et HILDICH, *Proc. Royal. Soc.*, 1925, t. **108** A. p. 111.
166. BOSWEL et BAILEY, *Ph. Chemistry*, 1925, t. **29**. p. 11 et 679.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 123. — Etude du système : acétate d'uranyle, acide acétique, eau, à 25° ; par A. COLANI,

(7.7.1927.)

Les acétates neutres et basiques d'uranyle ont fait, il y a quelques années, l'objet d'un travail très complet de M. Courtois (1). J'ai repris la question en me plaçant au point de vue des solubilités. Au cours de cette étude j'ai observé ce qui suit :

1° L'acétate d'uranyle solide, en présence de sa solution saturée dans l'eau, est lentement décomposé à l'obscurité avec formation d'acétate basique. En opérant à 25° sur 5 gr. d'acétate d'uranyle et 50 cc. d'eau, on trouve au bout d'un an, que la phase solide renferme le sel basique $(UO^2)(OH)^2.(UO^2)(C^2H^3O^2)^2.3H^2O$. Dans les mêmes conditions, à 50° (avec 7 gr. d'acétate), on obtient un acétate basique se rapprochant de la formule $2(UO^2)(OH)^2.(UO^2)(C^2H^3O^2)^2$. J'avais eu soin de placer les flacons contenant les substances réagissantes dans des boîtes en bois noir, étanches à la lumière, dont on se sert pour conserver les plaques photographiques ; on les agitait souvent. Ces faits semblent contraires aux observations de Zehenter (2) et de M. Courtois qui admettent la stabilité à l'obscurité des solutions concentrées ou diluées d'acétate d'uranyle. Mais le phénomène est assez leut pour que l'observation de ces auteurs puisse être considérée comme exacte dans la pratique courante.

Cette décomposition par l'eau est pourtant suffisante pour empêcher de déterminer les courbes de solubilité des systèmes : acétate d'uranyle, acétate alcalin, eau, à la température ordinaire. On obtient en gros une faible branche de courbe correspondant à la phase solide acétate d'uranyle, puis une grande branche de courbe hyperbolique, rapidement descendante, correspondant à l'acétate double : elle est asymptote à l'axe de l'acétate alcalin, de sorte que la branche de courbe correspondant à la phase solide acétate alcalin est presque inexistante. Les phases solides sont plus ou moins hydrolysées. Ceci justifie la prescription des vieux chimistes de ne préparer les acétates doubles d'uranyle qu'en présence d'un grand excès d'acide acétique.

2° En évaporant à sec au baiu-marie une solution d'acétate d'uranyle, reprenant le résidu sec par peu d'eau bouillante, évaporant de nouveau à sec et en recommençant quatre fois de suite ces opérations, on obtient l'acétate basique $2(UO^2)(OH)^2.(UO^2)(C^2H^3O^2)^2$,

(1) Courtois, Etude sur les sels organiques uraniques, Thèse Pharmacie, Paris, 1914.

(2) Zehenter, *Mon. f. Ch*,, 1900, t. **21**, p. 237.

qui semble à peu près stable dans ces conditions. Cet acétate basique, maintenu en suspension dans un grand excès d'eau, à 25°, se transforme en un produit dont la composition se rapproche beaucoup de celle de l'hydrate $UO^3.H^2O$; mais les résultats n'ont pas été assez constants pour que j'en aie tenu compte dans ce qui suit ;

3° En traitant l'acétate d'uranyle par l'acide acétique cristallisable, j'ai obtenu l'acétate acide $(UO^2)(C^2H^3O^2)^2.2(C^2H^4O^2).2H^2O$, que j'ai précédemment décrit (3). Je me suis depuis lors aperçu que Morton et Bolton (4) avaient déjà, au cours de leur travail sur les spectres d'absorption et de fluorescence des sels d'uranyle, signalé que l'addition d'un acide à une solution d'acétate d'urane donne un acétate acide dont le spectre est particulier. Ils n'ont du reste ni isolé, ni décrit, ni analysé ce corps.

J'ai alors opéré comme il suit : des quantités données, soit d'acétate d'uranyle à $2H^2O$, soit de l'acétate basique obtenu en 2°, étaient placées dans des flacons avec des volumes donnés de solutions d'acide acétique plus ou moins concentrées. On portait quel-

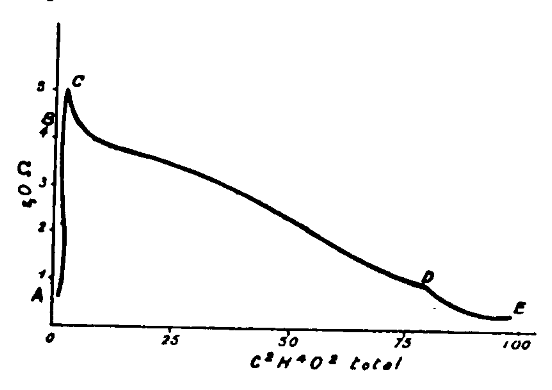
UO^3	$C^2H^4O^2$ total		Phase solide
0,544	0,270	A	
0,883	0,499		
1,11	0,618		$2(UO^2)(OH)^2, (UO^2)(C^2H^3O^2)^2$
1,28	0,747		
2,07	1,20		
4,12	2,32	B	
4,47	2,49		$(UO^2)(OH)^2, (UO^2)(C^2H^3O^2)^2, 3H^2O$
4,89	2,64	C	
4,54	2,87		
4,07	4,55		
3,79	11,3		
3,30	21,8		
3,11	30,7		
2,88	36,9		$(UO^2)(C^2H^3O^2)^2, 2H^2O$
2,65	41,1		
2,36	46,4		
1,87	56,7		
1,38	65,9		
0,831	77,4		
0,858	79,9	D	
0,645	81,6		$(UO^2)(C^2H^3O^2)^2, 2(C^2H^4O^2), 2H^2O$
0,405	88,2		
0,306	97,8	E	

(3) Colani, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 1305.
(4) Morton et Bolton, *Chem. News*, 1873, t. 28, p. 165.

ques heures vers 100°, pour hâter les hydrolyses possibles, puis on maintenait les flacons dans une étuve de Roux, réglée à 25°, très faiblement éclairée. On agitait souvent ces flacons. Les équilibres une fois atteints, on vériliait qu'ils se maintenaient pendant plusieurs mois.

Mes résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-dessus, où tous les chiffres sont exprimés en grammes pour 100 grammes de solution.

Le maximum de solubilité de l'acétate d'uranyle correspond d'après ce tableau à une teneur de 7gr,24 de $(UO^2)(C^2H^3O^2)^2,2H^2O$ et de 0gr,59 d'acide acétique libre (pour 100 gr. de solution). M. Courtois a trouvé pour la solubilité de ce sel dans l'eau 7gr,73 dans 100 cc. de solution saturée à 17°. Ce chiffre est très voisin du mien si l'on considère la diminution forcée de solubilité due à la présence d'acide acétique libre.



La courbe de solubilité correspondant à l'acétate d'uranyle ordinaire présente une partie nettement concave, se raccordant à une autre partie faiblement concave par une partie faiblement convexe; ces deux dernières branches de courbe se rapprochent beaucoup d'une droite. Ceci a lieu sans que l'analyse chimique montre une différence quelconque dans la constitution des phases solides. Cette forme de courbe est un peu inattendue, mais je l'ai retrouvée dans les isothermes de 15 et de 50°, dont je n'ai du reste pas poursuivi l'étude.

Les solutions d'acétates basiques dans l'acide acétique très étendu sont fortement colorées en jaune; l'addition de quelques gouttes d'un acide minéral fort fait disparaître immédiatement cette coloration intense, pour ne laisser qu'une très faible coloration jaune.

Je poursuis ce travail en l'étendant à l'acide formique et à quelques autres acides organiques tels que les acides tartrique et citrique. J'ai déjà publié ce qui a trait à l'acide oxalique (5).

Conclusion. — Au cours de cette étude, j'ai précisé les conditions de stabilité, en présence d'eau et d'acide acétique, des différents acétates d'uranyle connus.

(5) Colani, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 860.

N° 124. — Action de l'acétylène sur les métaux dont les acétylures sont explosifs; par J. F. DURAND et Marcel BANOS.

(30.6.1927.)

En chauffant de l'acétylène, passant sous la pression ordinaire dans un tube renfermant une traînée d'*argent*, nous avons observé un phénomène lumineux très particulier, que nous décrirons plus loin. Ce phénomène s'accompagne d'une décomposition catalytique de l'acétylène avec dépôt de charbon; il n'a jamais été signalé par les divers auteurs qui ont étudié jusqu'ici l'action, à chaud, sur l'acétylène, du charbon et d'un grand nombre de métaux : K, Rb, Cs, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Ni, Co, Al, Pt. Nous ne l'avons jamais observé nous-mêmes avec les métaux : Gl, Zn, Cd, Al, Pb W, U, Mn.

Par contre, l'*or*, employé en feuilles minces, nous a donné le même phénomène que l'argent.

Ces deux métaux, l'argent et l'or, ont en commun l'explosivité de leur acétylure. Pensant qu'il pouvait y avoir connexion entre cette propriété et le phénomène lumineux observé, nous avons supposé que ce phénomène se produirait aussi dans le cas du *cuivre* et du *mercure*, qui donnent également, comme on le sait, des acétylures explosifs : l'expérience a justifié ces prévisions.

Dans le cas du cuivre, le phénomène n'a lieu qu'à une température supérieure à celle où se forme le *cuprène*; nous avons réussi à atteindre cette température en évitant, par un artifice d'ailleurs très simple, la formation du cuprène, qui, obstruant le tube à réaction, rendrait l'observation impossible.

En ce qui concerne le mercure, nous avons adopté un procédé qui évite le contact de ce corps, sous sa forme liquide, avec l'acétylène, pour ne faire agir que sa vapeur; ce dispositif était facilité par ce fait que le phénomène lumineux ne se produit, avec le mercure, qu'au-dessus du point d'ébullition du métal.

L'appareil générateur d'acétylène était constitué par un ballon renfermant des morceaux de carbure de calcium du commerce, noyés dans l'alcool méthylique. Ce ballon était muni d'un bouchon à deux trous; dans l'un s'engageait le tube d'une « poire à brome » remplie d'eau, dans l'autre un tube destiné au dégagement de l'acétylène, facilement réglé en laissant tomber goutte à goutte l'eau dans le ballon.

Au début de l'expérience, il suffisait de provoquer un dégagement rapide de gaz pour purger d'air le ballon ainsi que tout le système purifiant et desséchant qui lui faisait suite, et enfin le tube à réaction en « pyrex » renfermant le métal soumis à l'expérience et placé sur la grille à gaz.

La purification du gaz était réalisée à l'aide de trois flacons laveurs renfermant respectivement des solutions de bichromate de potassium, de sulfate de cuivre et de pyrogallol. Les deux premières solutions, additionnées d'acide sulfurique, retenaient les impuretés provenant du carbure de calcium; la solution de pyro-

gallol, additionnée de potasse, absorbait les dernières traces d'oxygène. A leur suite était disposé le système desséchant, composé d'une colonne à ponce sulfurique, d'un tube à chlorure de calcium et d'un tube à anhydride phosphorique. Ce dispositif éliminait en outre les vapeurs d'alcool méthylique.

L'extrémité du tube à réaction opposé à l'arrivée du gaz s'engageait, à travers un bouchon, dans une fiole conique destinée à recueillir les liquides et munie d'un réfrigérant ascendant; les gaz résiduels s'échappaient ensuite dans l'atmosphère ; un système desséchant isolait le courant gazeux de l'humidité de l'air. Le tube à réaction était légèrement incliné vers la sortie des gaz.

L'appareil ainsi disposé, et l'acétylène passant à la vitesse d'environ 2 bulles par seconde dans les flacons laveurs, la grille à gaz était allumée. La température était élevée graduellement et mesurée à l'aide d'une pince thermoélectrique placée dans le sable de la rigole en tôle de fer supportant le tube à réaction, et en face du milieu de la traînée de métal. Une expérience préliminaire avait montré que la température lue avec ce dispositif était, à quelques degrés près, la même qu'à l'intérieur du tube. Il ne restait plus alors qu'à observer les phénomènes produits.

I. — Expériences avec l'argent.

Nous avons préparé de l'argent pur à partir de son formiate. Ce sel, obtenu par précipitation du nitrate d'argent par le formiate de sodium, était soigneusement lavé et séché, puis chauffé dans un creuset de porcelaine. L'argent obtenu formait une masse spongieuse, très fragile. Nous l'avons pulvérisé et réparti uniformément dans une nacelle de porcelaine de 15 cm. de longueur, qui a été placée dans le tube à réaction.

Jusqu'à 400° aucun phénomène n'a été observé. Vers cette température, l'argent noircit et il se dégage des fumées blanches qui ne se condensent pas dans le mélange réfrigérant de glace et de sel marin (— 15°).

Vers 600° se produit le phénomène lumineux signalé plus haut. Il consiste en une flamme très brillante, qui remplit à chaque instant dans le tube une tranche de 2 cm. environ de longueur. Le disque lumineux, nettement bombé vers l'arrivée des gaz, prend naissance *en aval* du courant gazeux et à 3 cm. environ de la fin de la traînée d'argent. Il se déplace aussitôt, d'un mouvement sensiblement uniforme, en remontant le courant gazeux, et, arrivé à l'autre extrémité de la traînée d'argent, s'immobilise un instant, puis s'éteint brusquement. Sur tout son passage, la flamme laisse un nuage très fin et très opaque d'une matière pulvérulente noire, qui se dépose rapidement.

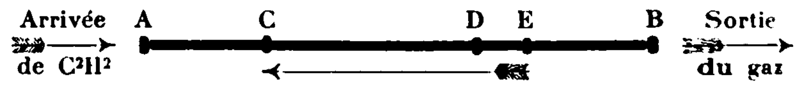
Presque aussitôt éteinte en amont du tube, la flamme se rallume en aval et remonte le courant gazeux comme précédemment. Le même phénomène, parfaitement rythmique, et dont la période, dans les conditions opératoires décrites plus haut, était environ 10 secondes, paraît se renouveler indéfiniment; mais au bout d'un

certain temps, l'opacité croissante du tube s'oppose graduellement à l'observation.

Le gaz qui s'échappe du tube à réaction, au cours de ce phénomène, est constitué par de l'hydrogène sensiblement pur.

La substance déposée dans la nacelle a été recueillie après refroidissement dans le courant d'acétylène. Elle contient de l'argent libre et un charbon noir, très léger, qui brûle avec une flamme courte fuligineuse.

Schéma de l'expérience dans le cas de l'argent, de l'or et du cuivre.



AB, tube à réaction;
CD, traînée de métal;
E, point où s'amorce la flamme;
EC, trajectoire de la flamme (de E vers C).

La substance noire déposée en *aval de la nacelle*, sur une longueur de quelques centimètres, renferme aussi de l'argent, facile à extraire par l'acide nitrique et précipité ensuite par l'acide chlorhydrique, sous forme de chlorure, soluble dans l'ammoniaque : il y a eu donc transport de l'argent sous forme d'un composé volatil.

L'interprétation la plus vraisemblable de ces résultats nous paraît être la suivante : l'argent réagit sur l'acétylène en formant un acétylure, suivant l'équation :

$$C^2H^2 + 2Ag \rightarrow C^2Ag^2 + H^2$$

L'acétylure, instable à cette température, réagit sur l'acétylène, en formant un composé volatil (autre dérivé organométallique de l'argent). qui est entraîné par le courant gazeux sur un trajet de quelques centimètres. en aval de la nacelle. Instable lui aussi, il se décompose alors, avec émission de lumière et élévation de température. La décomposition gagne de proche en proche les vapeurs surmontant la nacelle, ce qui fait que la flamme remonte le courant. Elle ne peut remonter plus haut que l'extrémité de la nacelle, car le gaz acétylène, qui arrive sans cesse, s'oppose à la diffusion des vapeurs vers l'ouverture d'arrivée des gaz. Le phénomène lumineux commence en aval du courant, car, dans cette région, la décomposition du composé volatil de l'argent n'est pas compensée par une formation nouvelle du même composé : elle s'accélère donc graduellement et prend bientôt l'allure explosive qui se traduit extérieurement par une émission de lumière.

II. — Expériences avec l'or.

Le métal qui nous a servi est l'or battu en feuilles très minces, employées par les doreurs. Plusieurs de ces feuilles ont été roulées sur des baguettes de verre, puis détachées et introduites dans le

tube à réaction, où elles occupaient une longueur totale de 10 cm. environ.

Dans le courant d'acétylène, nous avons observé vers 300° une formation importante de goudrons, qui se sont condensés dans la fiole conique. Cette réaction s'est peu à peu atténuée, et vers 480°, le phénomène de la flamme mobile s'est produit sur un rythme analogue à celui observé avec l'argent. A température plus haute, le phénomène disparaît.

Après refroidissement dans le courant d'acétylène les feuilles d'or étaient recouvertes d'un dépôt noir charbonneux. Cette substance contient de l'or disséminé, comme l'ont montré les réactions effectuées après attaque par l'eau régale, sur le liquide filtré.

L'interprétation à donner au phénomène nous paraît la même que dans le cas de l'argent.

III. — Expériences sur le cuivre.

Au premier abord, il paraissait inutile de tenter l'expérience avec le cuivre, puisque son action sur l'acétylène a été étudiée par plusieurs auteurs, et a conduit, entre autres résultats, à la découverte du *cuprène*.

On va voir cependant que ces travaux, devenus classiques, n'ont pas épuisé la question. La formation du cuprène, vers 200-220°, obstrue le tube à réaction et met fin à l'expérience; si on parvenait à éviter cette formation, peut-être qu'on observerait, avons-nous pensé, à des températures plus élevées, des réactions intéressantes.

Pour réaliser cette conception, nous avons introduit dans le tube à réaction une nacelle de porcelaine de 6 cm. de longueur, remplie au tiers de sa hauteur de cuivre électrolytique pulvérulent, et nous avons commencé le chauffage en faisant passer dans le tube un courant d'anhydride carbonique pur et sec, et en particulier exempt d'oxygène (1). Vers 400° nous avons remplacé graduellement le courant de gaz carbonique par le courant d'acétylène.

Il s'est formé alors des goudrons, qui se sont condensés dans la fiole conique; et, vers 480°, le phénomène lumineux décrit plus haut pour l'argent et l'or, s'est manifesté avec un rythme très régulier. Vers 620° la flamme disparaissait; mais il suffisait de laisser la température s'abaisser vers 620° pour l'observer de nouveau, jusqu'à 480° où elle s'éteignait encore; enfin, vers 220°, le *cuprène* se formait en abondance, avec ses caractères habituels.

Dans une autre expérience, après avoir observé la production de la flamme vers 480° et sa disparition vers 620°, nous avons laissé refroidir le tube dans le courant de gaz carbonique pour éviter le dépôt de cuprène. Nous avons alors pu étudier, après refroidissement, le dépôt charbonneux formé uniquement lors de la phase lumineuse.

(1) Ces conditions ont été facilement réalisées par l'adjonction, à notre appareil, d'un vase de Kipp, producteur de gaz carbonique, et d'un robinet à 3 voies.

La portion de ce dépôt recueillie un peu en aval de la nacelle — là où s'amorçait la flamme — était formée d'un charbon très divisé, renfermant du cuivre disséminé. Après traitement à l'acide nitrique et filtration, ce métal a été aisément décelé par la couleur bleue que donnait l'addition d'ammoniaque.

Les phénomènes qui viennent d'être décrits s'interprètent comme avec les métaux précédents.

IV. — Expériences avec le mercure.

Le mercure utilisé dans ces essais avait été préalablement purifié par l'action du nitrate mercureux suivie d'une distillation. L'état liquide du métal ne nécessitait pas absolument un dispositif particulier, puisqu'il aurait suffi d'employer une nacelle assez profonde pour renfermer le mercure et l'immobiliser dans le tube à réaction.

Toutefois, cette manière d'opérer nous a paru présenter un grave inconvénient. Si, en effet, la réaction attendue s'était passée au-dessus seulement de la nacelle, et avait cessé en aval de celle-ci, il n'aurait pas été possible de décider, en toute rigueur, si la réaction était due au mercure liquide ou à sa vapeur, distinction qui n'est cependant pas sans intérêt. Et comme il était impossible de mettre en contact le mercure liquide avec l'acétylène sans qu'il émit, aux températures de ces expériences, des vapeurs à tension élevée, nous avons décidé d'opérer avec sa vapeur seule; un dispositif très simple nous a permis d'atteindre ce résultat.

Dans le tube à réaction, à 10 cm. du point d'arrivée des gaz, nous avons disposé un tube en pyrex fermé à un bout, et rétréci à l'autre suivant une pointe effilée. Ce tube renfermait 4 cm³ de mercure. La pointe était coudée pour que le mercure liquide n'en puisse sortir, mais seulement sa vapeur; et cette pointe était disposée dans un sens tel que la vapeur de mercure, en s'échappant, ait la même direction que le courant d'acétylène.

Le tube à réaction ayant été chauffé à 400°, tandis que passait l'acétylène, les becs de la grille à gaz ont été allumés sous le mercure qui est rentré bientôt en ébullition (360°). Le tube effilé était alors rempli seulement de mercure liquide et de sa vapeur; celle-ci s'échappait dans l'acétylène, et ne se condensait en gouttelettes que vers l'extrémité aval, non chauffée, du tube à réaction. *L'acétylène était donc mélangé, dans la partie chauffée, avec du mercure en vapeur, et ne pouvait venir au contact du mercure liquide.*

Vers 460° seulement sont apparues les fumées dues aux produits de condensation de l'acétylène; ces produits se sont déposés dans la fiole conique, sous forme de goudrons.

C'est vers 540° que le phénomène attendu s'est manifesté. Il affectait, comme avec les métaux étudiés plus haut, la forme d'une tranche lumineuse, qui prenait naissance en un point du tube à réaction et se déplaçait en remontant le courant d'acétylène, auquel il opposait sa face bombée, tandis que la face arrière était sensiblement plane, mais plus indécise. La flamme s'éteignait en arrivant juste au contact de la pointe effilée, puis renaissait au même

point que précédemment. Ce phénomène rythmique s'est continué jusqu'à 680°, où il a disparu.

La flamme laissait derrière elle un nuage noir d'une substance qui se déposait rapidement; le gaz recueilli à l'issue de l'appareil était de l'hydrogène à peu près pur.

Comme dans les expériences déjà décrites, le produit noir déposé est formé surtout de charbon, saus que soit exclue la présence, en quantité moindre, d'une substance analogue au cuprène, pratiquement impossible à isoler, faute de réactif approprié.

Le phénomène observé avec le mercure, qu'on admette ou non notre interprétation, est le même qu'avec l'argent, l'or ou le cuivre. C'est évidemment, dans tous les cas, une *action catalytique*, provenant de la décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène.

Or, avec l'argent, l'or et le cuivre, on pouvait attribuer la catalyse à la porosité de ces métaux, à des phénomènes de condensation physique du gaz ou d'adsorption : l'expérience avec le mercure, pris sous sa forme de *vapeur*, montre que ces interprétations seraient erronées. Le mécanisme de cette catalyse est donc d'ordre *chimique* et la *théorie purement chimique de la catalyse*, constamment admise par Paul SABATIER (2) dans les nombreuses réactions du même ordre qu'il a réalisées avec les métaux divisés, reçoit ici une éclatante confirmation.

Nous croyons devoir ajouter que les expériences ci-dessus décrites donnent les mêmes résultats quand l'acétylène est préparé par l'action de l'eau pure sur le carbure de calcium, en l'absence de l'alcool méthylique.

(Laboratoire de Recherches de Chimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 125. — Sur la constitution des organomagnésiens de Grignard.
I. L'action de l'eau et de l'hydrogène sulfuré sur les organomagnésiens asymétriques; par M. L. KIERZEK.

(30.6.1927.)

L'application des organomagnésiens de Grignard pendant un quart de siècle n'a révélé jusqu'à aujourd'hui d'une manière certaine ni la constitution de ces composés, ni le mécanisme de leur formation.

Si Grignard (1) explique cette réaction de la manière suivante :

$$CH^3I + Mg = CH^3MgI$$

ou d'une façon générale :

$$RI + Mg = R\text{-}MgI$$

R étant un radical d'alcoyle ou d'aryle, alors laissant momentané-

(2) Paul SABATIER. *La Catalyse en chimie organique*, p. 255, Paris, 1913.
(1) *C. R.*, 1900, t. 130, p. 1322.

ment de côté les raisons qui l'amenèrent à attribuer aux organomagnésiens cette constitution, nous trouvons une année seulement après la découverte, un changement important. Grignard (2) et Blaise (3) constatent que les organomagnésiens se lient intimement à une molécule d'éther. Ce fait les décide à accepter la formule générale suivante :

$$R\text{-}Mg\text{-}Hal.O\begin{matrix} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown C^2H^5 \end{matrix}$$

Cette addition intime d'éther amène ensuite Baeyer et Villiger (4) à admettre un oxygène tétravalent, qui constitue la formule oxonium pour les organomagnésiens asymétriques :

$$\begin{matrix} H^5C^2 \diagdown \\ H^5C^2 \diagup \end{matrix} O \begin{matrix} \diagup Mg\text{-}CH^3 \\ \diagdown I \end{matrix}$$

formule changée par Grignard (5) en :

$$\begin{matrix} H^5C^2 \diagdown \\ H^5C^2 \diagup \end{matrix} O \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown Mg\text{-}I \end{matrix}$$

Ces formules oxonium qu'aucun fait ne confirme ne permettent nullement d'expliquer cet autre fait, constaté par Tschelinzeff (6), que les organomagnésiens ne se lient pas seulement avec une molécule d'éther, mais aussi avec deux et même quatre molécules. En outre cet auteur constate en même temps, comme plus tard J. F. Spenzer et E. Mr Stokes (7) et aussi Oddo et del Rosso (8), que les organomagnésiens de Grignard se font aussi sans éther et cela seulement par chauffage des dérivés halogénés d'alcoyle ou d'aryle avec du magnésium, d'où la conclusion que la formation du complexe éthéré se fait en deux phases :

1° Formation de R.Mg.Hal.

2° L'addition d'éther.

Les travaux de P. Jolibois (9) démontrent que les organomagnésiens asymétriques contiennent deux molécules d'éther, qu'ils représentent une combinaison des organomagnésiens symétriques de Löhr avec l'halogénure de magnésium et doivent donc être représentés par la formule :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} Mg.Mg \begin{matrix} \diagup Hal \\ \diagdown Hal \end{matrix}$$

Le poids moléculaire de ces composés, déterminé au sein de

(2) *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 558.
(3) *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 839.
(4) *D. ch. G.*, 1902, t. **35**, p. 1201.
(5) *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1260.
(6) *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 3664 et 1906, t. **39**, p. 773-9.
(7) *Journ. of. Chem. Soc.*, 1908, t. **93**, I., p. 68.
(8) *Gazz. chim. Ital.*, t. **41**, p. 273-294.
(9) *C. R.*, 1912, t. **155**, p. 353.

l'éther par Grignard (10) et dernièrement par Tserentjeff (11), nous conduit aussi à adopter cette formule ou une formule semblable mais double.

Schlenk (12) n'accepte ni cette formule ni celle de Meisenheimer et Caspar (13) :

$$\begin{matrix}(H^5C^2){=}O \\ (H^5C^2){=}O\end{matrix} > Mg < \begin{matrix}R \\ Hal\end{matrix}$$

Ce petit résumé confirme que la constitution des composés organomagnésiens n'est pas universellement reconnue, pas plus le mécanisme de la réaction qui leur donne naissance.

Pour élucider définitivement cette question, nous nous proposons d'examiner une fois encore les réactions les plus caractéristiques.

En premier lieu nous allons étudier l'action de l'eau et de l'hydrogène sulfuré.

D'après Grignard (14) l'eau agit sur les composés organomagnésiens d'après le schéma suivant :

$$C^2H^5\text{-}Mg\text{-}Br + HOH = C^2H^6 + Mg < \begin{matrix}Br \\ OH\end{matrix}$$

$$(1/2 \text{ mol. } Mg\text{-}Br^2 + 1/2 \text{ mol. } Mg(OH)^2)$$

Cette seconde explication se trouve encore quelquefois dans les travaux de Tissier et Grignard (15), mais aujourd'hui on explique le mécanisme de cette réaction d'après l'équation suivante :

$$R\text{-}Mg\text{-}Hal + HOH \rightarrow RH + Mg < \begin{matrix}OH \\ Hal\end{matrix}$$

L'année dernière P. Jolibois (16) prétendait que cette réaction ne donnait que $Mg(OH)^2 + Mg(Hal)^2$ et jamais une combinaison :

$$Mg < \begin{matrix}OH \\ Hal\end{matrix}$$

qui jusqu'ici n'a jamais été éliminée. Mais il n'indiquait ni une méthode de préparation, ni une analyse. Cependant, peu de temps avant, Qu. Mingoia décrivait des combinaisons analogues à celle de $Mg < \begin{matrix}Hal \\ OH\end{matrix}$, c'était avec les hydrogènes sulfuré : $Mg < \begin{matrix}SH \\ Hal\end{matrix}$ (17)

(10) *Bull. Soc. chim.*, 1913, Conférence, p. 6.
(11) *Zeit. f. anorg. Ch.*, 1926, t. **156**, p. 73.
(12) Houben, *Weyl* (4), p. 722 (édit. allem., 1924, Leipzig).
(13) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 1655.
(14) *Annal. de Chim. et Phys.*, 1901, t. **24**, p. 452.
(15) *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 683.
(16) *C. R*, 1926, t. **183**, p. 971.

et sélénié : $Mg\begin{matrix}\diagup SeH \\ \diagdown Hal\end{matrix}$ (18)

et les réactions de ces corps.

On espérait alors trouver :

$$Mg\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Hal\end{matrix}$$

Un premier essai de faire agir l'eau sur l'iodure de méthylmagnésium nous montra des faits qui devaient influencer la suite de notre travail.

Les composés organomagnésiens, décomposés par la quantité équimoléculaire d'eau dissoute dans l'éther, donne, après distillation au bain-marie, une poudre grenue et blanchâtre qui, à l'abri de l'air, exposée à la lumière diffuse, se colore en jaune au bout de deux heures. Après six heures la coloration est encore plus foncée pour devenir brune dans la journée du lendemain.

On aurait pu croire que cette coloration, peut-être décomposition, était due à une influence photo-chimique de la lumière et aussi continua-t-on des travaux dans la chambre noire.

Le même phénomène se trouve confirmé ainsi qu'un autre plus important pour les essais suivants.

Après la décomposition de la combinaison l'éther n'ayant pas été complètement chassé, le ballon fut bouché et conservé dans la glace. Quatre jours après le précipité ainsi que l'éther étaient légèrement colorés en jaune. On pouvait donc conclure que la combinaison jaune qui se forme est soluble dans l'éther.

On filtra donc l'éther; on ajouta de l'eau et on distilla l'éther au bain-marie.

Le contenu du ballon fut acidifié et partagé en deux parties égales. Dans l'une on dosa l'iode et dans l'autre le magnésium d'après la méthode de Schmitz (19).

Le résultat était inattendu.

On constatait que la combinaison en question contenait 9 0/0 de magnésium et 91 0/0 d'iode. Il s'en suivait qu'elle était l'iodure de magnésium qui contient 8,74 0/0 de magnésium et 91,24 0/0 d'iode.

Ensuite on déterminait la quantité de l'iodure de magnésium dissout dans l'éther. Les travaux (nous en parlerons dans la deuxième partie), donnaient les mêmes résultats au-dessus de 70 0/0 de l'iode, soit que l'on verse la solution éthérée d'eau dans le composé organomagnésien ou inversement.

En faisant agir de nouveau la combinaison de Grignard, obtenue en partant de 3gr,5 d'iodure de methyle, sur l'eau en excès, refroidi par de la glace chimiquement pure, on obtenait 96,3 0/0 de tout l'iode dissout sous forme de MgI^2.

On doit donc conclure que l'action d'une quantité équimoléc-

(17) *Gazz. chim. ital.*, 1925, t. **55**, p. 713 et 1926, t. **56**, p. 889.
(18) *Gazz. chim. ital.*, 1926, t. 56, p. 885.
(19) *Zeitschr. f. Chemie.*, 1906, t. 49, p. 207 et 1907, t. **52**, p. 158.

laire d'eau ainsi que de l'eau en excès ne peut avoir lieu que d'après le schéma suivant :

$$CH^3MgI + HOH = CH^4 + \frac{MgI^2}{2} + \frac{Mg(OH)^2}{2}$$

ou :

$$2CH^3MgI + 2HOH = 2CH^4 + MgI^2 + Mg(OH)^2$$

Dernièrement, Qu. Mingoia (20) a donné une communication au sujet de l'action de l'hydrogène sulfuré et sélénié sur les composés de Grignard. Nous nous sommes décidés à examiner l'action de l'hydrogène sulfuré.

Bien que nous observions strictement la méthode de Mingoia, nous n'avons pu confirmer ses résultats, n'ayant pu obtenir le corps :

$$Mg\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown Hal \end{matrix}$$

analogue à :

$$Mg\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Hal \end{matrix}$$

de Grignard, et qui devrait se former d'après l'équation

$$R\text{-}Mg\text{-}Hal + HSH = RH + Mg\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown Hal \end{matrix}$$

Mingoia n'a pas analysé ce corps, mais il l'a traité avec de l'eau, des chlorures d'acides, etc...

En décomposant : $Mg<^{SH}_{Hal}$ avec de l'eau, il obtient $Mg<^{OH}_{Hal}$ + hydrogène sulfuré d'après :

$$Mg\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown Hal \end{matrix} + HOH = Mg\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Hal \end{matrix} + H^2S$$

Nous avons résolu d'examiner cette réaction, espérant obtenir de cette manière :

$$Mg\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Hal \end{matrix}$$

Si l'on fait agir de l'hydrogène sulfuré sec sur l'iodure de méthylmagnésium (Mingoia emploie le bromure d'éthylmagnésium), on obtient un résidu grenu, qui, paraît-il, est insoluble dans l'éther. Avant de le décomposer avec de l'eau nous avons filtré l'éther qui surnageait, pour voir s'il ne contenait pas de substance en état de solution.

On pouvait cependant supposer que l'action de H^2S sur les organomagnésiens serait analogue à celle de l'eau. Et en effet, il en est ainsi. L'éther contenait de l'iode et du magnésium, dans une proportion correspondante à l'iodure de magnésium.

(20) *Loc. cit.*

D'autres travaux nous donnaient le rendement total de MgI^2 et montrèrent que le sulfhydrate de magnésium est un corps solide, qui à l'air, probablement sous l'influence de l'humidité, donne H^2S et se décompose énergiquement dans l'eau en hydroxyde de magnésium et hydrogène sulfuré.

Il faudrait donc changer aussi l'équation ci-dessus de Mingoia de la manière suivante :

$$\text{R-Mg-Hal} + \text{HSH} = \text{RH} + \frac{\text{Mg(SH)}^2}{2} + \frac{\text{MgI}^2}{2}$$

ou :

$$\begin{matrix}\text{R-Mg-Hal}\\ \text{R-Mg-Hal}\end{matrix} + 2\text{HSH} = 2\text{RH} + \text{Mg(SH)}^2 + \text{MgI}^2$$

Nous n'avons pas répété les autres réactions de Mingoia, parce que :

1° Elles ont été effectuées avec un mélange de deux substances.

2° Le chlorure de bensoyle, chauffé légèrement avec du $Mg(OH)^2$ réagit tout de suite et fournit quantitativement l'acide benzoïque. La préparation de l'acide thiobenzoïque est alors une réaction analogue, qui n'a pas le mécanisme indiqué par Mingoia :

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{CO-Cl} + \text{Br-Mg-SH} = \text{Mg-Br-Cl} + \text{C}^6\text{H}^5\text{C}\begin{matrix}\nearrow\text{O}\\ \searrow\text{SH}\end{matrix}$$

mais le suivant :

$$2\,\text{C}^6\text{H}^5\text{CO-Cl} + \text{Mg(SH)}^2 \rightarrow \text{MgCl}^2 + 2\,\text{C}^6\text{H}^5\text{C}\begin{matrix}\nearrow\text{O}\\ \searrow\text{SH}\end{matrix}$$

Les autres réactions, indiquées par Mingoia, doivent donc subir un changement analogue.

Il ne serait pas déplacé de trancher ici une autre question. Si nous observons la réaction mentionnée par Mingoia, nous trouvons une combinaison MgBrCl qui d'après la théorie d'affinité ne peut se former. Je ne crois pas me tromper en prenant pour :

$$\text{Mg-Br-Cl} = \frac{\text{MgBr}^2}{2} + \frac{\text{MgCl}^2}{2}$$

De même nous avons constaté une réaction analogue de l'eau et de l'hydrogène sulfuré sur les organomagnésiens. On doit admettre que l'hydrogène sélénié donne des résultats analogues.

En résumé nous obtenons les résultats suivants :

1° Les organomagnésiens donnent avec de l'eau l'hydroxyde et l'halogénure de magnésium;

2° Ils donnent avec l'hydrogène sulfuré le sulfhydrate et l'halogénure de magésium d'après les équations :

ad (1) $$\begin{matrix}\text{R-Mg-Hal}\\ \text{R-Mg-Hal}\end{matrix} + 2\text{HOH} = 2\text{RH} + \text{Mg(OH)}^2 + \text{MgHal}^2$$

ad (2) $$\begin{matrix}\text{R-Mg-Hal}\\ \text{R-Mg-Hal}\end{matrix} + 2\text{HSH} = 2\text{RH} + \text{Mg(SH)}^2 + \text{MgHal}^2$$

Il s'ensuit que le produit de réaction ne contient ni $Mg<^{OH}_{Hal}$ ni $Mg<^{OH}_{Hal}$. Nous ne pouvons pas admettre que $Mg<^{OH}_{Hal}$ ou $Mg<^{SH}_{Hal}$ se décompose comme corps primaire par l'action de l'eau ou de l'hydrogène sulfuré en $\frac{Mg\,Hal^2}{2} + \frac{Mg(OH)^2}{2}$ ou $\frac{Mg(SH)^2}{2}$, car les expériences de P. Jolibois (21) et Nelson et Evans (22) ont montré que la combinaison organomagnésienne est déjà dissociée dans l'éther absolu.

Il faut donc conclure que l'iodure de magnésium est déjà formé dans l'éther absolu sans l'influence de l'eau ou d'autres réactifs. S'il en est ainsi — nous devons le considérer d'après le présent travail comme un fait établi — les composés de Grignard ne peuvent pas admettre la formule R.Mg.Hal. On ne peut pas davantage leur attribuer la formule oxonium, du moins comme elle est mentionnée par Baeyer et Villiger :

$$\begin{matrix} H^5C^2 \\ H^5C^2 \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} Mg\text{-}R \\ Hal \end{matrix} \quad \text{ou Grignard :} \quad \begin{matrix} H^5C^2 \\ H^5C^2 \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} R \\ Mg\text{-}Hal \end{matrix}$$

Les résultats obtenus concordent mieux avec la formule double de Jolibois :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Mg.Mg.Hal^2$$

où réagit seulement le groupement $^R_R\!>\!Mg$, tandis que $Mg\,Hal^2$ est une partie indépendante, qui solubie dans l'éther produit aussi la conductibilité.

Nous obtenons donc pour la réaction de l'eau :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Mg.Mg.Hal^2 + 2HOH \rightarrow 2RH + Mg(OH)^2 + Mg.Hal^2$$

et pour l'hydrogène sulfuré :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Mg.Mg.Hal^2 + 2HSH \rightarrow 2RH + Mg(SH)^2 + Mg.Hal^2$$

Partie Expérimentale.

1. — *Décomposition de l'iodure de méthylmagnésium par l'eau.*

On prépare le magnésien à partir de $0^{mol},1$ de Mg, $0^{mol},1$ de CH^3I et 30 cc. d'éther dans un ballon de 250 cc., fermé par un bouchon, muni d'un tube en Y. Dans l'une des branches du tube se trouve, fixé par un bouchon, un réfrigérant, dans l'autre un tube à brome. Le réfrigérant est en communication par un tube en T avec le tube à brome et avec un appareil générateur d'hydrogène.

(21) *Loc. cit.*, *C. R.*, 1912.
(22) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 82, 83.

Quand la réaction est finie, on ajoute 50 cc. d'éther et on chauffe encore quelques minutes.

On enlève ensuite le tube en Y avec la partie supérieure de l'appareil et on la remplace par un bouchon dans lequel passent un tube à robinet et un autre, plus mince, relié à l'appareil à hydrogène et qui va jusqu'au fond du ballon. Le tube à robinet porte un bouchon qui est encore muni d'un tube à chlorure de calcium. Le bouchon s'adapte à un ballon à tubulure latérale dans lequel on a dissout 1gr,8 d'eau dans 250 cc. d'éther.

On met les deux ballons en communication et on verse l'organomagnésien dans le deuxième ballon en agitant et refroidissant par de la glace.

Après avoir transvasé tout l'organomagnésien, on lave le ballon avec 50 cc. d'éther.

Le produit obtenu est d'abord une émulsion blanchâtre qui dépose une poudre blanche.

On relie ensuite le tube latéral du ballon à la partie supérieure d'un extracteur, on fait passer le produit de décomposition, autant que possible, dans la cartouche de l'extracteur et on remplace le ballon supérieur par un réfrigérant à boules, muni d'un tube à chlorure de calcium. Pour que le solvant puisse nettoyer le fond du ballon, on munit le col d'un tube en verre assez large, dans lequel se termine le tube du réfrigérant.

Après une extraction de 5 heures on enlève le ballon qui contient le solvant et on le remplace par un autre avec 300 cc. d'éther, en renouvelant l'extraction. On ajoute à l'éther enlevé 100 cc. d'eau, on chasse l'éther sur bain-marie et on acidifie le résidu avec de l'acide acétique. On étend le liquide obtenu jusqu'à 400 gr. en ajoutant de l'eau et on réserve 200 gr. pour deux dosages d'iode, et la même quantité pour le dosage de magnésium.

100 gr. de la solution donnent....	3gr,694 AgI
100 — —	0gr,871 $Mg^2P^2O^7$
400 gr. donnent 14gr,776 AgI et...	3gr,484 —

ce qui correspond à 7gr,987 d'iode et 0gr,7608 de magnésium.

Au bout de 3 heures on enlève le second ballon d'extraction et on fait la même opération en diluant seulement jusqu'à 200 gr. de solution, en réservant 100 gr. au dosage de l'iode et 100 gr. au dosage du magnésium.

50 gr. de solution donnent... 0gr,569 AgI et 0gr,132 $Mg^2P^2O^7$

On aura pour 200 gr. 2gr,276 AgI et 0gr,528 $Mg^2P^2O^7$, ce qui fait 1gr,23 d'iode et 0gr,1153 de Mg.

On obtient alors en grammes :

Extraction	Iode	Magnésium
	gr	gr
I.....................	7,987	0,7608
II.....................	1,23	0,1153
Total.......	9,217	0,8761

En ajoutant les deux résultats, on obtient 10,094 de substance, extraite par l'éther et qui contient : 8,68 0/0 de Mg et 91,32 0/0 de I.

L'iodure de Mg contient : 8,74 0/0 de Mg et 91,26 0/0 de I.

Après la seconde extraction (au bout de huit heures) la substance dans la cartouche et le résidu du ballon avaient pris une nuance rouille, c'est pourquoi nous nous sommes proposé de ne plus continuer l'extraction, mais de doser l'iode dans tout le résidu.

Dans ce but, on a dissout tout le contenu de la cartouche et le résidu des trois ballons dans de l'acide acétique dilué, on a lavé plusieurs fois aussi l'extracteur par le même acide et on a dosé l'iode sous forme de MgI^2 en obtenant 5,929 gr. qui correspondent à 3,205 gr. d'iode.

On a alors dans l'extraction :

I°	7,988 gr	d'iode
II°	1,23	—
Dans le résidu	3,205	—
Ce qui fait en tout	12,423	—
Et on est parti de	12,69	—
On n'a pas trouvé	0,279	—

En pour cent, on représente ces résultats :

	gr		0/0		
Extraits	9,218	=	72,63	de l'iode	total
Trouvé dans le résidu	3,205	=	25,25	—	—
Iode non dosé	0,27	=	2,12	—	—
Total	12,693	=	100	—	—

II. — *Décomposition de l'organomagnésien par H^2S.*

On prépare dans une large éprouvette l'organomagnésien à partir de $0^{mol},05$ d'iodure de méthyle et de la quantité correspondante de magnésium avec 20 cc. d'éther et on le sature par un courant de H^2S sec d'après les indications de Mingoia (23). On obtient une poudre grisâtre.

Après la fin de la réaction on introduit l'éprouvette dans une cartouche et celle-ci dans un appareil Soxhlet. Ayant cassé le fond de l'éprouvette on fait l'extraction avec de l'éther anhydre. Au bout de cinq heures on obtient dans le dissolvant une quantité de MgI^2 qui correspond à 7,022 AgI ce qui est égal à 3,796 gr. d'iode. En continuant encore l'extraction pendant trois heures on obtient 1,936 gr. AgI ce qui fait 1,1404 gr. d'iode. On obtient de cette manière en tout 4,9364 gr. d'iode, c'est-à-dire 77,8 0/0 de la quantité totale, introduite dans la réaction.

Le résidu de la cartouche a été séché pendant 12 heures dans le vide sur $CaCl^2$.

On a pris pour l'analyse 2,148 gr. de substance qu'on a dissout

(23) *Loc. cit.*

dans de l'eau acidulée avec de l'acide acétique. On en a fait deux parties égales, dans l'une on a dosé l'iode, dans l'autre le magnésium. On a trouvé 0gr,472 de AgI donc en tout 0gr,944 AgI ou 0gr,5103 d'iode. Cette quantité lie 0gr,0156 de magnésium, donnant 0gr,5559 de MgI^2.

Pour le dosage du magnésium on a trouvé 1gr,096 de $Mg^2P^2O^7$ ce qui fait en tout 2gr,192 de $Mg^2P^2O^7$ ou 0gr,4787 de magnésium. En soustrayant de ce nombre 0gr,0456 de Mg, lié sous forme de MgI^2, on obtient 0gr,4321 de Mg lié sous forme de $Mg(SH)^2$.

On a pris pour l'analyse 2gr,148 de substance. On doit soustraire pour MgI^2 = 0gr,5559, il reste 1gr,5921 de substance pour $Mg(SH)^2$.

1gr,5921 de substance contient 0gr,4321 = 27,2 0/0 de Mg.
— $Mg(SH)^2$ — 26,88 0/0 —

Quant à l'iode on en a trouvé dissout dans l'éther 4gr,936, dans la substance sèche 0gr,51, c'est-à-dire 5,446 gr. = 86,3 0/0 de tout l'iode. Les résidus et la cartouche contenaient encore 0,701 gr. = 11 0/0 de tout l'iode. On n'a pas retrouvé 2,7 0/0 d'iode.

Qu'il me soit permis de remercier ici M. Grignard de l'hospitalité qu'il m'a accordée pour exécuter ce travail.

(Lyon, mars 1927.
Laboratoire de Chimie générale de l'Université.)

N° 126. — Sur la préparation de l'acétal propionique γ-chloré; par R. VOET.

(8.6.1927.)

L'acétal propionique γ-chloré $CH^2Cl-CH^2-CH(OCH^3)^2$ a été décrit par Wohl (1) qui en a donné une méthode de préparation. L'oxyde de méthyl-propyle α.γ-dichloré $CH^2Cl-CH^2-CH(OCH^3)Cl$ a été de son côté signalé par V. Brabant (2) et étudié par W. Dulière (3). Ces deux corps très voisins sont intéressants en ce qu'ils sont le point de départ de la synthèse de toute une série de dérivés d'un grand intérêt physiologique, les amino-alcools et les amino-aldéhydes. Nous avons ainsi été amené à les préparer en assez grande quantité. Or la méthode de préparation de l'acétal que décrit Wohl, nous est apparue défectueuse, à rendements peu satisfaisants. C'est pour l'améliorer et obtenir des rendements plus élevés que nous avons étudié les réactions qui se produisent quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange d'alcool et d'acroléine en quantités variables.

Nous avons étudié successivement les mélanges dont les quantités moléculaires d'acroléine et d'alcool sont dans les rapports de 1/1, 1/2, 1/3.

(1) Wohl, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1796.
(2) V. Brabant, *Zeitsch. f. physiol. Ch.*, 1903, t. 86, p. 206.
(3) W. Dulière, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, t. 33, p. 1647.

1 Molécule d'acroléine + 1 molécule d'alcool.

L'addition à froid d'alcool à l'acroléine, molécule à molécule, n'est accompagnée d'aucun phénomène sensible. Mais si, dans le mélange, on fait passer lentement du HCl gazeux et sec, de manière à obtenir une concentration voisine de 1 pour 100, on observe une élévation notable de la température qui passe de 0° (mélange réfrigérant) à 70° environ. Le mélange, même après plusieurs jours, garde une forte odeur d'acroléine. Le soumet-on à la distillation, on voit le thermomètre monter rapidement jusqu'à 110-120° et s'élever ensuite plus lentement; la distillation décompose le produit et ne permet pas de le purifier. Le fait que rien ne distille aux températures d'ébullition de l'acroléine et de l'alcool permet de croire que ces deux substances ont disparu dans la réaction en s'unissant sous l'influence de HCl agissant comme catalyseur :

$$\begin{matrix} HC{=}O \\ | \\ HC \\ \| \\ H^2C \end{matrix} \quad + CH^3OH = \quad \begin{matrix} HC(OCH^3)OH \\ | \\ CH \\ \| \\ H^2C \end{matrix}$$

Le dosage du groupement méthoxyle-OCH^3 du produit de la réaction par la méthode de Zeisel nous a donné 34,8 0/0 au lieu de 35,2 (0,2342 gr. subst. ont fourni 0,5185 de AgI).

Le corps ainsi obtenu est susceptible de fixer deux molécules de HCl. Si on le sature par ce gaz, on obtient en effet, comme W. Dulière l'a établi, de l'oxyde de méthyl-propyle α.γ-dichloré très pur dès la première distillation :

$$CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)Cl$$

On peut se demander où va la première molécule de HCl. Deux réactions sont en effet possibles, l'une qui fixe le Cl en position α, et l'autre en position γ.

$$\begin{matrix} HC(OCH^3)OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \quad + HCl = \left\langle \begin{matrix} CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)OH \\ \gamma \\ \\ CH^2{=}CH\text{-}CH(OCH^3)Cl \\ \alpha \end{matrix} \right.$$

Ces deux Cl ont une aptitude réactionnelle très différente vis-à-vis de l'eau : celui en γ est stable, celui en α réagit au contraire instantanément avec -OH pour donner HCl. On peut grâce à cela le doser facilement par la méthode titrimétrique de Volhardt et par différence connaître la quantité de Cl en γ.

En opérant de la sorte nous avons pu constater que les 9/10 du chlore introduit sont fixés en position γ. En d'autres termes, la première action de HCl sur le corps (I) est d'y provoquer deux réactions de vitesses très inégales. Les deux corps qui en résultent, en contact avec une seconde molécule de HCl, la fixent tous deux

pour donner le même dérivé, l'oxyde de méthyl-propyle α.γ-dichloré.

En résumé si, dans un mélange en quantités équimoléculaires d'alcool et d'acroléine, on fait passer du HCl gazeux et sec jusqu'à saturation, on provoque une série de réactions principales qui se succèdent de la façon suivante :

$$\begin{array}{ccccccccc} HC=O & & HC(OCH^3)OH & & HC(OCH^3)OH & & HC(OCH^3)Cl & & \\ | & \xrightarrow{CH^3OH} & | & \xrightarrow{HCl} & | & \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{+HCl}} & | & & \\ CH & & CH & & CH^2 & & CH^2 & + & H^2O \\ \| & & \| & & | & & | & & \\ CH^2 & & CH^3 & & CH^2Cl & & CH^2Cl & & \end{array}$$

La dernière de ces réactions est réversible. Elle est donc de nature à contrarier la préparation de l'oxyde dichloré qu'on désire généralement obtenir. Les rendements sont néanmoins excellents et atteignent, bruts, 90 0/0 si la saturation est poussée à fond. On obtient deux couches, l'une d'oxyde, l'autre d'eau saturée de HCl, qu'une densité presque égale rend souvent difficilement séparables. L'addition d'un peu d'éther sulfurique facilite dans ce cas la séparation.

1 Molécule d'acroléine + 2 molécules d'alcool.

Si au mélange précédent constitué par des quantités équimoléculaires d'acroléine et d'alcool avec 1 0/0 de HCl on ajoute, après refroidissement, une seconde molécule d'alcool, on observe un nouveau dégagement de chaleur moins prononcé toutefois que le premier. Après plusieurs jours de contact à la température ordinaire l'odeur d'acroléine s'atténue sans disparaître entièrement. La distillation montre que tout l'alcool s'est fixé, mais ici encore la décomposition qui accompagne la distillation ne permet pas de déterminer la nature du produit d'addition. Deux corps peuvent s'être formés :

$$\begin{array}{ccccc} HC(OCH^3)^2 & & & & HC(OCH^3)OH \\ | & & & & | \\ CH & + H^2O & & \text{ou} & CH^2 \\ \| & & & & | \\ CH^2 & & & & CH^2(OCH^3) \end{array}$$

La formation du second paraît la plus probable.

Le premier n'est autre que l'acétal diméthylique de l'acroléine : son homologue l'acétal diéthylique a été préparé par Wohl (4) en distillant l'acétal γ-chloré sur la potasse caustique; c'est un corps soluble dans l'eau qui distille sans décomposition à 123°,5 sous 760 m/m de pression et se combine facilement avec le Br pour donner l'acétal dibromé. Ce sont là des propriétés qui devaient nous permettre de reconnaître facilemeut l'acétal diméthylique s'il s'était formé en quantité notable. Le corps que nous avons obtenu se décompose au contraire quand on le chauffe. Il nous intéresse d'ailleurs peu. Ce que nous voulions savoir, c'est sa façon de se

(4) WOHL, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1078.

comporter vis-à-vis de HCl, réaction importante à connaître pour qui veut préparer dans de bonnes conditions l'acétal γ-chloré que la méthode de Wohl ne permet d'obtenir qu'avec de très mauvais rendements.

Wohl qui le premier a préparé l'acétal γ-chloré, l'a obtenu, en effet, en laissant tomber goutte à goutte de l'acroléine dans 2 volumes d'alcool saturé de HCl. En réalité la méthode de Wohl conduit, comme Brabant l'a montré, à un mélange d'acétal et d'oxyde dichloré. On peut se débarrasser de l'oxyde par des lavages à l'eau carbonatée, mais les rendements eu acétal sont toujours détestables. Pour mieux connaître la réaction, nous avons opéré comme suit : 56 gr. d'acroléine (1 mol.) ont été ajoutés à 64 gr. de CH^3OH (2 mol.). Dans le mélange refroidi par de la glace nous avons fait passer lentement un courant de gaz HCl. A intervalles réguliers nous avons déterminé par simple pesée la quantité déjà introduite de HCl et prélevé un échantillon du mélange que nous avons soumis à l'analyse (méthode de Volhardt). Comme précédemment la différence entre les résultats de la pesée et ceux du dosage du Cl ionisé par l'eau donne la quantité de Cl fixé en position γ, c'est-à-dire la quantité d'acétal formé. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les chiffres obtenus dans l'une de nos analyses :

1 Cl absorbé (gr.)	2 Cl fixé en γ (acétal)	3 Cl resté libre (oxyde)	4 Quantité d'acétal 0/0
10.62	10.1	2.5	95.1
15.50	12.0	3.3	78.4
18.24	14.1	4.1	77.4
24.75	19.7	5.05	78.7
32.15	24.0	8.2	75.0
35.9	25.0	10.9	70.0

Comme le montrent ces chiffres, les premières portions de HCl introduites dans le mélange se fixent presque entièrement en position γ, la proportion d'acétal par rapport à l'oxyde d'abord très élevée (95 0/0), va ensuite en diminuant, la quantité absolue d'acétal formé continuant toutefois à augmenter. Il en va ainsi jusqu'au moment où l'on a atteint l'équivalent-gr. d'une molécule de HCl (soit ici 36,5 gr.). A partir de ce moment et pour des raisons que nous allons voir, non seulement la proportion d'acétal par rapport à l'oxyde diminue, mais la quantité absolue d'acétal va elle-même en diminuant.

Le maximum de rendement correspond donc à une concentration optima d'acide, et cette concentration est atteinte quand on a introduit dans le mélange d'acroléine et d'alcool la quantité d'acide théoriquement nécessaire à la réaction, soit 1 mol. d'acide pour

1 mol. d'acroléine. Si l'on dépasse cette concentration, et c'est le cas pour Wohl, le rendement en acétal devient de pins en pins mauvais.

Ces résultats s'expliquent si l'on admet une destruction de l'acétal par HCl d'après l'équation :

$$\begin{array}{l} HC\langle{}^{OCH^3}_{OCH^3} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + HCl \rightleftarrows \begin{array}{l} HC\langle{}^{OCH^3}_{Cl} \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + HO.CH^3$$

On connaît depuis longtemps la réaction de droite à gauche qui sert à une autre méthode de préparation de l'acétal, guère meilleure que la méthode de Wohl au point de vue rendement. La réaction de gauche à droite n'a pas encore été signalée. Grignard et Purdy (5) ont bien transformé leur acétal dichloréthylique en oxyde correspondant, mais en faisaut agir PCl^5. Nous avions donc à montrer que les choses se passent bien comme sous le supposions et que la réaction est bien effectivement réversible.

Transformation de l'acétal γ-chloré en oxyde α.γ-dichloré.

Nous avons pris 138gr,5 (1 mol. gr.) d'acétal γ-chloré pur de D 1,059 et nous y avons fait passer HCl jusqu'à saturation. La distillation sous pression réduite, nous a donné, après élimination de HCl libre, 15 gr. d'alcool méthylique (environ 1/2 mol. gr). puis un mélange en parties approximativement égales d'acétal et d'oxyde dichloré. La distillation s'achève sans la moindre décomposition. La transformation de l'acétal en oxyde par action du gaz chlorhydrique est donc bien réelle. Le produit distillé saturé à nouveau de HCl, a fourni une nouvelle portion d'alcool et un distillat où la proportion de l'oxyde s'était accrue aux dépens de l'acétal. En répétant 4 fois cette même opération, nous sommes arrivés à transformer en oxyde dichloré 70 0/0 de l'acétal primitif. La marche de la transformation se suit facilement au moyen du densimètre : la densité de l'acétal étant de 1,059, celle de l'oxyde de 1,189, la densité s'élève à mesure que le mélange s'enrichit en oxyde dichloré.

Ainsi s'expliquent les mauvais rendements de la méthode de Wohl et la nécessité de n'introduire dans le mélange d'alcool et d'acroléine qu'une quantité bien déterminée de gaz chlorhydrique. Même dans ces conditions, les rendements en acétal ne dépassent jamais 70 0/0 à cause de la réservibilité de la réaction.

Décomposition par l'eau de l'acétal et de l'oxyde dichloré.

Le chlore en position α réagit très facilement avec la fonction -OH des alcools ou de l'eau. L'oxyde dichloré dans l'eau abandonne, par décomposition, une quantité de chlore qui correspond

(5) GRIGNARD et PURDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 31, p. 982.

exactement à la moitié du chlore total contenu dans sa molécule.

L'acétal très pur et parfaitement neutre se conserve au contraire indéfiniment au contact de l'eau, mais en présence de traces de HCl il se décompose rapidement. L'action catalytique de l'acide s'explique comme suit : l'acide agit sur l'acétal pour le transformer partiellement en oxyde dichloré que l'eau décompose ; cette décomposition empêche l'équilibre de s'établir et peut ainsi se poursuivre jusqu'à disparition totale de l'acétal.

1 Molécule d'acroléine + 3 molécules d'alcool.

En présence de HCl à 1 0/0, l'acroléine peut fixer jusqu'à 3 mocules d'alcool ; la fixation de la troisième molécule s'accompagne encore d'un dégagement de chaleur, moindre toutefois que pour les deux autres. Après deux jours l'odeur d'acroléine a complètement disparu.

Le produit desséché sur du K^2CO^3 anhydre distille en grande partie vers 148° à la pression ordinaire. Une seconde distillation donne le produit pur, le triméthoxypropane :

$$CH^2(OCH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)^2$$

C'est un corps soluble dans deux parties d'eau. miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. Sa densité à 20° est de 0,941. L'analyse par la méthode de Ziesel des groupements méthoxy-OCH^3, nous a donné 68,36 0/0 au lieu de 69,4 (0^{gr},1997 de substance ont fourni 1^{gr},0343 de AgI).

Le triméthoxypropane est l'homologue du triéthoxypropane préparé depuis longtemps par divers auteurs (E. Fischer et Giebs (6), Claisen (7), et qui distille à 184-186° à la pression ordinaire.

De ces trois groupements méthoxy- deux peuvent sous la simple action de HCl gazeux, même à froid, être chassés et remplacés par du chlore. On obtient de nouveau dans ces conditions l'oxyde α.γ-dichloré :

$$CH^2Cl\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)Cl$$

Ici encore on peut se demander lequel de ces deux groupes disparaît d'abord. La méthode d'analyse exposée plus haut nous a permis de suivre la marche de la substitution. Le groupe méthoxy- en position γ réagit le premier pour donner l'acétal γ-chloré. Mais au fur et à mesure de sa formation, cet acétal réagit à son tour par un de ses groupements α-méthoxy pour donner l'oxyde dichloré. Cette seconde substitution est toutefois beaucoup moins rapide que la première, si bien que le passage d'une quantité de HCl moléculaire équivalente à la quantité d'acroléine conduit à obtenir 9 parties d'acétal pour une partie d'oxyde. Une quantité plus grande de HCl pour les raisons exposées ci-dessus, tend à renverser ces proportions.

(6) E. Fischer et Giebe, *D. ch. G.*, t. 30, p. 3053.
(7) Claisen, *D. ch. G.*, t. 31, p. 1014.

En conclusion :

L'acroléine, l'alcool et l'acide chlorhydrique, mis ensemble, donnent lieu à une série de réactions réversibles de vitesse très inégale. Des produits de ces réactions, les deux plus intéressants sont l'acétal γ-chloré et l'oxyde α.γ-dichloré qui sont le point de départ de beaucoup d'autres opérations synthétiques. L'étude que nous avons faite, montre que dans la préparation de ces corps, il est indispensable, si l'on veut obtenir de bons rendements, de n'opérer qu'avec des quantités bien déterminées d'alcool et d'acide.

(Laboratoire de Chimie physiologique
de l'Université de Louvain.)

N° 127. — Sur le soi-disant dimère de l'aldéhyde crotonique. Note préliminaire par Mircea V. IONESCU.

(27.6.1927.)

En étudiant la synthèse de l'aldéhyde crotonique par l'action de l'acide sulfurique conc. et froid sur l'aldéhyde éthylique ou la paraldéhyde (1), M. Delépine a observé que, à côté de l'aldéhyde crotonique, on isole de petites quantités d'un composé répondant à la formule $C^8H^{12}O^2$. L'auteur a donné de ce composé, à la suite de recherches ultérieures (2), la constitution suivante, improprement désignée comme dimère de l'aldéhyde crotonique (3) :

```
          CH3
          |
          CH
         /  \
        O    CH2
        |    |
  CH3-CH     CH
        \   //
          C
          |
          CHO
```

(I)

La formation de ce produit se fait dans les conditions optima par hydratation préalable de l'aldéhyde crotonique et ensuite par réchauffement de l'aldol ainsi formé; l'étude de ces conditions optima a conduit M. Delépine à la conclusion que ce dimère prend naissance au moment où l'on chauffe l'aldol de l'aldéhyde crotonique tout seul, ou surtout un mélange d'aldol et d'aldéhyde crotonique (4).

Il s'en suit que la méthode la plus commode de préparation du dimère est, en principe, de synthétiser à froid l'aldol de l'aldéhyde crotonique et de le chauffer ensuite. En effet, en condensant l'étha-

(1) *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 1356.
(2) *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 535.
(3) Nous gardons pourtant la même nomenclature, pour des raisons de commodité.
(4) *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 395.

nal en présence de sulfite de sodium, d'après la méthode de MM. Seyewetz et Bardin (5), on obtient l'aldol correspondant partiellement crotonisé. Par réchauffement de celui-ci pendant 20-30 minutes à 135°, on obtient le dimère de l'aldéhyde crotonique qui peut être isolé dans les fractions de distillations comprises entre 105° et 150° (à 730 mm. pression).

Comme toute aldéhyde, le dimère ci-dessus se condense en solution alcoolo-pipéridinique, avec la diméthyledihydrorésorcine, avec formation d'un bis-diméthyledihydrorésorcine-dérivé, inconnu jusqu'à présent. La constitution de ce dérivé ne peut correspondre qu'à une des deux formules :

$C^7H^{11}O$
CH^3, CH^3 > C < CH^2-CO, CH^2-CO > CH-C(H)-CH < CO-CH^2, CO-CH^2 > C < CH^3, CH^3

(II)

CH^3 CH^3 — C — CH^2 CH^2 — OC CO — CH — CH ; CH^3 CH^3 — C — CH^2 CH^2 — OC CO — CH — CH

H^2C — CH^3-CH — O — CH-CH^3 — C

(III)

suivant que l'entrée de la deuxième molécule de diméthyldihydrorésorcine a lieu, par addition, dans la position 1,6 ou 4,8 du dérivé intermédiaire IV :

CH^3-CH < CH^2-$\overset{6}{C}H$, O—CH(CH^3) > $\overset{5}{C}$—$\overset{4}{C}$H=$\overset{3}{C}$ < $\overset{2}{C}$(=^{1}O)-CH^2, $\overset{7}{C}$(=^{8}O)-CH^2 > C < CH^3, CH^3

(IV)

Des considérations d'ordre dynamique (6) nous conduisent *a priori*

(5) *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 259-260.

(6) M. V. Ionescu, Facteurs perturbateurs du champ de valence, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. **3**, p. 359-360.

à la conclusion que ce produit de condensation ne peut correspondre qu'au bis-dérivé du type II. En effet, par ébullition en solution alcoolo-pipéridinique ou acétique, ou par l'action d'un mélange sulfurique ou acétique à froid, le produit de condensation ci-dessus perd une molécule d'eau, en donnant l'hydroxanthène-dérivé correspondant (V), inconnu jusqu'à présent :

```
                  O        C7H11O   O
                  ||         |      ||
                  C          C      C
                /   \      /   \  /   \
          H2C        C    H    C        CH2
           |         ||        ||        |
   CH3 >C            C         C          C< CH3
   CH3     \        /  \      /  \       /    CH3
             C          O          C
             H2                    H2
                         (V)
```

Il est facile de voir qu'une telle anhydrisation est impossible pour un dérivé du type III. De même, sous l'action de l'indanedione en solution alcoolo-pipéridinique, le produit de condensation II, donne le bis-biindone dérivé correspondant VI :

```
           CO          C7H11O          CO
                         |
   C6H4 <      > CH  —  CH  —  CH <       > C6H4
           C                           C
           ||                          ||
           C                           C
   OC  <      >  CO            OC <       > CO
          C6H4                        C6H4
                         (VI)
```

Cette substance a tous les caractères de la classe des bis-biindones dérivés (7); sa formation (8) démontre encore une fois que le produit de la condensation du dimère de l'aldéhyde crotonique avec la diméthyldihydrorésorcine ne peut avoir que la constitution II.

A part cela, le fait que la condensation du dimère avec la diméthyldihydrorésorcine apporte encore une confirmation de la présence de la fonction aldéhyde dans la molécule.

Des recherches ultérieures auront comme but l'étude de la condensation de l'aldol, de l'aldéhyde crotonique et de son dimère avec les substance à méthylène actif, et d'autre part montreront la façon de se comporter des produits de condensation que nous espérons obtenir.

(7) M. V. Ionescu et St. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1927, t. 3, p. 259-260.

(8) M. V. Ionescu, Sur une étrange réaction de substitution (2e note), *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 210-229.

Partie expérimentale.

I. — *Préparation du dimère de l'aldéhyde crotonique.*

200 gr. d'aldéhyde acétique sont aldolisés en présence de sulfite de sodium, d'après la méthode de MM. Seyewetz et Bardin. Le produit de la réaction est extrait avec de l'éther ; la solution éthérée est distillée jusqu'à 70° et le résidu huileux est chauffé au réfrigérant à reflux pendant 30 minutes à la température de 135° (9). Dans ces conditions il se forme des quantités appréciables de dimère, qui peuvent être isolées dans les fractions de distillation comprises entre 104° et 150° (à 730 mm. de pression). Ce dimère n'a pas été purifié davantage. En ce qui concerne les conditions optima de formation du dimère dans cette réaction, nous y reviendrons.

II. — *Condensation du dimère de l'aldéhyde crotonique avec la diméthyldihydrorésorcine.*

A la solution de 8 gr. de diméthyldihydrorésorcine et 2 gr. d'aldéhyde crotonique (10) dans 30 cc. d'alcool absolu on ajoute 7 gouttes de pipéridine; on bouche le flacon et on le laisse reposer à la température du laboratoire pendant trois jours; après ce laps de temps, il se dépose par refroidissement et frottement le produit de la condensation (II) ; celui-ci filtré le lendemain, lavé sur le filtre avec un peu d'alcool froid et séché, fond à 188° et se présente sous la forme d'une poudre cristalline incolore (R^t 3^{gr},5).

Par ébullition avec de l'eau distillée (pour que toute trace de diméthylrésorcine soit éliminée), la substance devient pure, fondant à 190°.

Analyse. — Subst. : 0^{gr},1059; CO^2, 0,2767 ; H^2O, 0^{gr},0818; C 0/0, 71.25; H 0/0, 8.58. — Calculé pour $C^{24}H^{34}O^5$: C 0/0, 71.64 ; H 0/0, 8.45.

Par recristallisation dans l'alcool la substance ne change pas son point de fusion.

Si on part de quantités trois fois plus grandes de diméthyldihydrorésorcine, d'aldéhyde crotonique (11), d'alcool et de pipéridine on obtient le produit de condensation avec un R^t de 12 gr.; des eaux-mères alcooliques, concentrées à moitié, il se dépose encore, après quelques jours de repos, environ 4 gr. de substance.

Propriétés. — La substance est solnble dans les alcalis aqueux, d'où elle précipite, quand on ajoute des acides minéraux ; elle donne un dérivé sodé, qui peut être isolé de la manière suivante :

(9) Cette température correspond à la température optima de crotonisation du produit de la condensation ci-dessus. En effet la distillation fractionnée (de 5 en 5°) de ce produit donne une série de fractions, formées chacune par deux couches liquides, l'une étant constituée par le produit de crotonisation, l'autre par de l'eau; ce n'est qu'au-dessus de 135° qu'on observe la disparition de la couche aqueuse, dans le produit de la distillation.

(10) Fraction de distillation 104-106°.

(11) Fraction de distillation 104-115°.

à une solution de 0gr,25 de sodium dans 10 cc. d'alcool absolu on ajoute 1gr,25 de substance et on chauffe jusqu'à dissolution complète, on agite et on filtre immédiatement le dérivé sodé qui s'est déposé, et on le lave sur le filtre avec de l'éther, ensuite on le sèche.

Contrairement à la diméthyldihydrorésorcine, la substance est insoluble dans l'eau même à ébullition. La solution acétique de la substance décolore une solution aqueuse de permanganate de potassium.

Bouillie en solution alcoolique et avec quelques gouttes de pipéridine, la substance perd une molécule d'eau et l'hydroxanthène-dérivé formé (V) se dépose par refroidissement à l'état de pureté en belles tablettes hexagonales incolores, insolubles dans les alcalis. Ce produit lavé avec un peu d'alcool froid sur le filtre et ensuite séché, fond à 176°.

Analyse. I. — Subst. : 0gr,1018; CO^2, 0gr,2802; H^2O, 0gr,0770; C 0/0, 75.0[illegible]; H 0/0, 8.40. — II. Subst., 0gr,1025; CO^2, 0gr,2810; H^2O, 0gr,0808; C 0/0, 74.77; H 0/0, 8.75. — Calculé pour $C^{24}H^{32}O^{4}$: C 0/0, 75.00; H 0/0, 8.33.

De même, on peut obtenir cet hydroxanthène-dérivé par ébullition de la substance en solution acétique, ou par l'action à froid d'un mélange d'acide sulfurique conc. et d'acide acétique cristallisable. L'hydroxanthène-dérivé, dont nous avons parlé, peut être recristallisé aussi dans la benzine.

La solution alcoolique bouillante du bis-diméthyldihydrorésorcine-dérivé, à laquelle on ajoute 4 gr. mois d'indauedione et ensuite quelques gouttes de pipéridine, dépose après 15 minutes d'ébullition au réfrigérant à reflux, le bis-biindone-dérivé correspondant. Sa constitution ressort de sa genèse et de ses propriétés (couleur jaune d'œuf de la substance à l'état solide, petite solubilité dans les solvants habituels, coloration bleu-indigo intense de la solution alcoolique-alcaline bouillante, énolisation dans l'alcool à l'ébullition prolongée). Nous donnerons les résultats de l'étude de cette substance dans une note ultérieure.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Cluj (Roumanie).

N° 128. — Contribution à l'étude de l'huile de Cadet. I. Passage de la triméthylarsine à l'acide cacodylique; par MM. Amand VALEUR et Paul GAILLIOT.

(8.7.1927.)

La composition de l'huile arsénicale spontanément inflammable à l'air, obtenue en 1760 par Cadet de Gassicourt en chauffant un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potassium, fut établie par Bunsen, dans une série de travaux effectués de 1837 à 1843. Ce savant montra que l'huile de Cadet est constituée par un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle (1).

(1) Berthelot et Jungfleisch, dans leur traité de Chimie organique, t. 2, p. 1376 signalent à côté de ces composés la présence d'un peu de

En soumettant à la rectification dans une atmosphère d'anhydride carbonique de l'huile de Cadet brute, l'un de nous (2) a montré l'existence d'une huile d'odeur pénétrante, passant à 50-60°, bien au-dessous par conséquent des points d'ébullition de l'oxyde de cacodyle (120°) et du cacodyle (170°). La distillation fractionnée de cette huile, permet d'en isoler un liquide bouillant à 50-52°, plus lourd que l'eau, non spontanément inflammable à l'air. L'étude de ce composé a permis de l'identifier à la triméthylarsine.

La teneur de l'huile de Cadet en triméthylarsine varie suivant les opérations entre 3 et 7 0/0.

En possession d'une assez grande quantité de triméthylarsine, nous nous sommes proposé d'utiliser cette arsine, pour la préparation de l'acide cacodylique, en passant par le chlorure de cacodyle.

Nous avons d'abord tenté d'effectuer cette rétrogradation, suivant la méthode qui permet de passer de la triphénylarsine au chlorure de diphénylarsine par l'action du chlorure d'arsenic ou du dichlorure de monophénylarsine (3).

Dans ce but, nous avons fait réagir sur la triméthylarsine, le trichlorure d'arsenic, d'une part, et la dichlorométhylarsine, d'autre part. Au lieu des deux réactions attendues :

$$2(CH^3)^3As + AsCl^3 = 3(CH^3)^2AsCl$$
$$(CH^3)^3As + CH^3AsCl^2 = 2(CH^3)^2AsCl$$

Nous avons constaté que ces deux chlorures s'unissent à la triméthylarsine, en solution dans le benzène sec, pour donner des composés d'addition répondant aux formules :

$$[(CH^3)^3As\text{-}AsCl^3] \quad \text{et} \quad [(CH^3)^3As\text{-}CH^3AsCl^2]$$

Ces combinaisons sont cristallisées en aig. réfringentes, solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, en donnant des solutions qui perdent de la triméthylarsine par l'action de la chaleur. Chauffés au contact de l'air dans un tube ouvert, ces cristaux se décomposent avec inflammation spontanée, en même temps que se produit une odeur d'ail et que se forme un dépôt brun sur la paroi intérieure du tube.

En opérant dans l'anhydride carbonique, on peut les sublimer vers 100°, sans qu'il se produise de fusion.

Leur volatilité, à la température ordinaire, est déjà très appréciable. Si l'on chauffe ces composés sous pression, dans l'acide carbonique, à 200°, pendant dix heures, on les décompose, avec for-

triméthylarsine. Toutefois il n'apparait aucune trace d'une caractérisation précise de cette dernière dans la bibliographie.

D'ailleurs la connaissance de la triméthylarsine était assez imprécise, puisque dans tous les ouvrages il est dit vaguement qu'elle bout un peu au-dessous de 100°.

(2) Amand VALEUR, pli cacheté déposé à la Société chimique de France, le 28 juillet 1922.

(3) MICHAELIS et WEBER, *Lieb. Ann.*, t. 320, p. 279.

mation de chlorure de tétraméthylarsonium, d'arsenic et de trichlorure d'arsenic.

Cette propriété que possède la triméthylarsine de former des composés d'addition avec des chlorures arsenicaux, paraît assez générale. Nous avons constaté, en effet, que cette arsiue s'unit, dans les mêmes conditions, au chlorure de cacodyle et à la dichlorophénylarsine.

A. Baeyer (4) a montré que le perchlorure de cacodyle $(CH^3)^2AsCl^3$, se décompose déjà à 40-50°, en chlorure de méthyle et dichlorure de monophénylarsine. En faisant agir le chlore à —10°, sur une solution de dichlorure de monophénylarsine dans le sulfure de carbone, le même auteur a constaté la formation de cristaux, se décomposant déjà, à cette température, en chlorure de méthyle et trichlorure d'arsenic et qu'il supposa être le tétrachlorure de monophénylarsine. A. Baeyer en inféra que la même réaction devait s'appliquer à la triméthylarsine et qu'il devait être possible de dégrader le chlorure de tétraméthylarsonium par la série des réactions :

$$(CH^3)^4AsCl \rightarrow (CH^3)^3As + CH^3Cl$$
$$(CH^3)^3AsCl^2 \rightarrow (CH^3)^2AsCl + CH^3Cl$$
$$(CH^3)^2AsCl^3 \rightarrow CH^3AsCl^2 + CH^3Cl$$
$$(CH^3)AsCl^4 \rightarrow AsCl^3 + CH^3Cl$$

Toutes ces réactions ont été effectuées, à l'exception de la deuxième. Nous avons pu réaliser celle-ci sans difficulté.

Nous avons préparé le dichlorure de triméthylarsine $(CH^3)^3AsCl^2$, en faisant arriver un courant lent de chlore à la surface d'une solution de l'arsine dans le benzène sec. Il se dépose un composé cristallisé en aiguilles très peu solubles dans le benzène et répondant à la composition attendue.

Chauffé au bain d'huile, vers 180°, ce produit se dédouble en chlorure de méthyle et chlorure de cacodyle. On peut obtenir ce dernier, avec un rendement d'environ 90 0/0.

Le chlorure de cacodyle est ensuite directement et quantitativement oxydé par l'eau oxygénée, en acide cacodylique, suivant la réaction :

$$(CH^3)^2AsCl + H^2O^2 = CH^3As\text{-}O\text{-}OH + HCl$$

Le passage de la triméthylarsine à l'acide cacodylique s'effectue ainsi, avec un rendement pratique de 83 à 85 0/0.

Partie expérimentale.

Composé d'addition de la triméthylarsine et du trichlorure d'arsenic $(CH^3)^3As.AsCl^3$.

Le trichlorure d'arsenic réagit très vivement sur la triméthylarsine avec formation de cristaux réfringents. On obtient beaucoup

(4) A. Baeyer, *Ann. chem. Pharm.*, 1858, t. 107, p. 269.

plus aisément cette combinaison en opérant en solution benzénique.

A une solution de 45 gr. de chlorure d'arsenic dans 200 cc. de benzène, on ajoute par petites portions une solution de 30 gr. de triméthylarsine dans 150 cc. de benzène en refroidissant de manière à éviter les pertes de triméthylarsine. Quand l'addition est terminée, on abandonne le mélange à lui-même pendant une demi-heure et l'on essore sur vide en ayant soin de sécher l'air qui passe sur le produit.

Dosage du chlore. — 1° Subst., 0gr,270 ; NO^3Ag *n*/10, 25cc,5. — Trouvé : Cl 0/0, 34,8. — 2° Subst., 0gr,323; NO^3Ag *n*/10, 32 cc. — Trouvé : Cl 0/0, 35,2. — Calculé pour $(CH^3)^3As.AsCl^3$: Cl 0/0, 35,3.

Composé d'addition de la triméthylarsine et de la monométhyldichlorarsine $(CH^3)^3As.CH^3AsCl^2$.

Ce composé a été obtenu en faisant réagir une solution de 15 gr. de triméthylarsine en solution dans 75 cc. de benzène, sur une solution de 20 gr. de dichlorométhylarsine dans 10 cc. de benzène. La réaction est terminée en chauffant légèrement. Par refroidissement, il se dépose des paillettes que l'on sépare en essorant dans l'air sec.

Dosage du chlore. — 1° Subst., 0gr,305; NO^3Ag *n*/10, 21cc,8. — Trouvé : Cl 0/0, 25,4. — 2° Subst, 0gr,363; NO^3Ag *n*/10, 26cc,2. — Trouvé : Cl 0/0, 25,5 — Calculé pour $(CH^3)^3As.CH^3AsCl^2$: Cl 0/0, 25,3.

Composé d'addition de la triméthylarsine et de la monophényldichlorarsine $(CH^3)^3As.C^6H^5AsCl^2$.

Ce composé a été obtenu en faisant réagir en solution benzénique les deux composants :

Dosage du chlore. — Subst., 0gr,199; NO^3Ag *n*/10, 11cc,6. — Trouvé : Cl 0/0, 20.6. — Calculé pour $(CH^3)^3As.C^6H^5AsCl^2$: Cl 0/0, 20,6.

Composé d'addition de la triméthylarsine et du chlorure de cacodyle.

Le chlorure de cacodyle donne également un composé d'addition avec la triméthylarsine ; il se forme par l'action du chlorure de cacodyle sur la triméthylarsine Ce composé n'a pas été analysé.

Pyrogénation des composés d addition de la triméthylarsine.

On place 10 gr. du composé d'addition dans un tube en verre épais parfaitement sec. On fait le vide sur la matière, puis on remplit l'atmosphère du tube avec du gaz carbonique sec. On scelle le tube à la flamme.

On chauffe alors le tube scellé à 200° pendant 10 heures, puis on abandonne au refroidissement.

Après ouverture du tube, on épuise le produit noirâtre obtenu, par 200 cc. de benzène sec. La solution benzénique est fractionnée. On obtient ainsi un produit bouillant à 132° et présentant tous les caractères du trichlorure d'arsenic.

Le résidu insoluble dans le benzène est repris par l'alcool chaud On filtre l'arsenic insoluble. Par refroidissement de la solution alcoolique on obtient le chlorure de tétraméthylarsonium :

P. F. Picrate de tétraméthylarsonium, 305, trouvé : 305.

Chromate de tétraméthylarsonium se déc. à 250, trouvé : 250.

1er cas. — Décomposition de $(CH^3)^3As.AsCl^3$.

Analyses. — Dosage Cl : pesée, 0gr,303; NO^3Ag *n*/10, 18cc,0. — Trouvé : Cl 0/0, 21,0. — Calculé pour $(CH^3)^4AsCl$: Cl 0/0, 20,8

2e cas. — Décomposition de $(CH^3)^3As.CH^3AsCl^2$.

Dosage Cl : pesée, 0gr,150; NO^3Ag *n*/10, 9cc,15. — Trouvé : Cl 0/0, 21,3. — Calculé pour $(CH^3)^4AsCl$: Cl 0/0, 20,8.

Les produits obtenus par pyrogénation de $(CH^3)^3As.AsCl^3$ et $(CH^3)^3As.CH^3.AsCl^2$ sont identiques. Nous interprétons ces transformations dans les équations suivantes :

$$4(CH^3)^3As\text{-}AsCl^3 = 3(CH^3)^4AsCl + 3AsCl^3 + 2As$$
$$3(CH^3)^3As\text{-}CH^3AsCl^2 = 3(CH^3)^4AsCl + AsCl^3 + 2As$$

Après 10 heures de chauffage à 200°, ces transformations sont totales.

Remarque. — Dans le produit final de la pyrogénation des composés d'addition que nous venons de décrire, le trichlorure d'arsenic est toujours lié au chlorure de tétraméthylarsonium sous la forme d'un composé d'addition cristallisé Un simple lavage au benzène suffit d'ailleurs pour dissocier les deux constituants.

Chloruration de la triméthylarsine.

Le chlore gazeux réagit très vivement sur la triméthylarsine, en l'enflammant. Il est possible de modérer la réaction en opérant au sein du benzène

On dissout 1 partie de triméthylarsine dans 3 parties de benzène sec. Cette solution est placée dans un ballon refroidi par de la glace. A quelques centimètres de sa surface, on fait arriver un courant de chlore (après avoir purgé l'appareil par du gaz carbonique). Le gaz s'absorbe aisément, la solution est bientôt envahie de cristaux blancs, lourds, en même temps que des fumées blanches se forment dans l'atmosphère du ballon. Dès que ces fumées cessent de se produire, on arrête le courant de chlore. On décante la solution, on lave à plusieurs reprises avec du benzène sec, puis on sèche les cristaux dans le vide.

Le rendement est de 96 0/0, les pertes sont dues à la volatilité de la triméthylarsine.

Analyse. — Dosage du chlore : subst., 0gr,176; NO^3Ag *n*/10, 18cc,4. — Trouvé : 37,1. — Calculé pour $(CH^3)^3AsCl^2$: Cl 0/0, 37,1.

Décomposition de la triméthyldichlorarsine par la chaleur.

On place la triméthyldichlorarsine dans un appareil distillatoire On chauffe au bain d'huile après avoir purgé au préalable l'appareil par un courant de gaz carbonique.

La décomposition commence à 180°, le chlorure de cacodyle distille à ce moment et a l'aspect d'un liquide incolore, réfringent, dont la vapeur passe à 105-110°, en même temps qu'il se dégage du chlorure de méthyle.

La quantité de chlorure de cacodyle formée représente 87 0/0 de la quantité théorique donnée par l'équation :

$$(CH^3)^3AsCl^2 = (CH^3)^2AsCl + CH^3Cl$$

Transformation du chlorure de cacodyle en acide cacodylique.

On place dans un ballon, sous une couche d'eau, 140^{gr},5 de chlorure de cacodyle. On ajoute par petites portions 300 cc. d'eau oxygénée à 50 volumes, en agitant constamment jusqu'à disparition complète de l'huile. On refroidit de temps à autre par de l'eau froide.

La solution aqueuse obtenue est additionnée de 53 grammes de carbonate de sodium pur anhydre pour saturer l'acide chlorhydrique formé. On évapore à sec et on reprend par l'alcool fort. On sépare ainsi le chlorure de sodium insoluble.

On obtient par cristallisation de la solution alcoolique, un acide cacodylique contenant un peu de chlorure de sodium. Une nouvelle cristallisation fournit l'acide cacodylique pur.

Le rendement de cette opération est de 99 0/0.

Le rendement global de la transformation de la triméthylarsine en acide cacodylique en passant par la triméthyldichlorarsine et le chlorure de cacodyle est de 82,7 0/0.

(Laboratoire des Etablissements Poulenc frères.)

N° 129. — Extrait d'études sur les composés arséno-organiques. — Sur quelques cyanures et dicyanures; par MM. E. GRICHKIEWITCH-TROHIMOWSKI, L. MATEYAK et ZABLOTSKI.

(11.4.1927.)

Le premier composé possédant un atome d'arsenic lié à un groupe cyanique notamment :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! As{-}CN$$

a été obtenu et étudié par Bunsen en 1841 (1).

Ce composé contenant le radical $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!As-$ est l'un des représentants d'une série entière que l'on a appelé composés cacodyliques, qui ont été l'objet des études classiques de Bunsen et qui ont joué un rôle prépondérant dans l'histoire du développement de la chimie organique. Ces dérivés cacodyliques ont attiré de même l'attention du renommé investigateur par leur odeur désagréable et leur action physiologique toxique. Ceci se rapporte particulièrement au cya-

(1) *Lieb. Ann.*, t. **37**, p. 23.

nure cacodylique, que Bunsen considérait, en général, comme l'un des composés le plus toxique de tous ceux qui étaient connus alors.

Durant assez longtemps pourtant, personne n'a étudié la série des composés mentionnés ci-dessus, en tous cas jusqu'à 1918-1920 nous ne trouvons presque pas d'indications concernant des études sur des composés de ce type dans la littérature chimique. Leurs propriétés toxiques et le danger de telles études ont sans nul doute joué un rôle dans cet abandon.

C'est seulement durant la guerre récente que les recherches sur de nouveaux produits toxiques de guerre ont éveillé de nouveau l'intérêt des chimistes au sujet de ces composés. Il en est résulté une répétition d'études anciennes, la vérification des propriétés physiologiques ainsi qu'un élargissement de ce domaine. Le cyanure de la diphénylarsine obtenu bientôt — un analogue du cyanure cacodylique aromatique — a été reconnu comme présentant des propriétés agressives et a été employé par les Allemands comme un des produits irritants.

Dans la littérature du temps de guerre on a décrit encore quelques cyanures arséno-organiques, par exemple des cyanures mixtes gras aromatiques comme :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix} As\text{-}CN$$

Pour l'obtention des cyanures on a employé les réactions suivantes :

1° L'action de l'acide prussique sur les oxydes d'arsines secondaires :

$$\begin{matrix} R^2As \diagdown \\ R^2As \diagup \end{matrix} O + 2HCN = H^2O + 2R^2 = As\text{-}CN$$

2° La substitution du chlore dans les arsines correspondantes par le groupe CN :

$$R^2As\text{-}Cl + [(Hg(CN)^2)]NaCN = R^2As\text{-}CN + NaCl$$

3° La dissociation des arsines tertiaires à l'aide du bromure de cyanogène :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R - \\ R \diagup \end{matrix} As + \begin{matrix} Br \\ | \\ CN \end{matrix} = \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} As\text{-}CN + RBr$$

La première et la seconde réactions ont été étudiées par Bunsen et ont eu comme résultat l'obtention du cyanure cacodylique.

Au moyen de la seconde réaction (chlorure de diphénylarsine et du cyanure de sodium) on a obtenu le cyanure de la diphénylarsine mentionné ci-dessus.

Les cyanures de la série aliphatique, de même que les mixtes peuvent être facilement obtenus au moyen de la troisième réaction. Cette réaction a été étudiée en détail par Steinkopf (2).

(2) STEINKOPF, MÜLLER, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 847; STEINKOPF, DONAT, JAEGER, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2606.

Les composés du type mentionné ci-dessus sont à un haut degré semblables aux chlorures correspondants au point de vue chimique. Ils sont comme eux plus ou moins facilement hydrolysés par l'eau en formant de l'acide prussique et l'oxyde d'arsine correspondant :

$$R^2As\text{-}CN + H^2O \rightarrow HCN + R^2As\text{-}OH \xrightarrow[-H^2O]{} R^2As\text{-}O\text{-}AsR^2$$

Cependant, dans certaines conditions, ces composés se comportent comme des nitriles des acides arsénocarboniques correspondants. Ainsi par exemple le cyanure de la diphénylarsine $(C^6H^5)^2$-As-CN peut être transformé par saponification (H^2SO^4) (3) en acide $(C^6H^5)^2$-As-COOH. Les cyanures des arsines aliphatiques, de même que les chlorures, sont oxydés plutôt facilement par l'oxygène de l'air, tandis que les composés aromatiques ne changent point. Les dérivés arséno-organiques du dicyanure contenant 2 groupes CN liés au même atome d'arsenic du type :

$$R^2As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

n'ont point été étudiés jusqu'à présent et la question de leur existence et de leurs propriétés n'a point été soulevée.

Dirigeant nos études dans cette direction nous avons trouvé que les composés de ce type ne peuvent point être obtenus par la voie de l'action de l'acide prussique sur les oxydes des arsines primaires (la réaction $C^6H^5\text{-}As{=}O + 2HCN = H^2O + C^6H^5\text{-}As(CN)^2$, analogue à I n'a pas lieu), ni par l'action du cyanure de potassium sur des chlorures correspondants en solution aqueuse, vu que dans ces conditions a lieu l'hydrolyse des chlorures (réaction II).

Par contre, en effectuant la réaction en solution benzénique et en employant au lieu de cyanure de potassium le cyanure d'argent, on arrive facilement à changer les deux atomes de chlore dans les dichlorures aromatiques en deux groupes CN. On a obtenu de cette manière les dicyanures suivants :

$$C^6H^5\text{-}As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix} \quad \text{et} \quad \alpha\text{-}C^{10}H^7\text{-}As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

Le dicyanure de la méthylarsine $CH^3\text{-}As{<}^{CN}_{CN}$, représentant des dicyanides aliphatiques, est formé par l'action du bromure de cyanogène sur le cyanure cacodylique (d'une façon analogue à la réaction III).

Les dicyanures synthétisés sont des corps cristallisant bien, ayant une température de fusion sensiblement plus élevée que les chlorures correspondants et une solubilité de beaucoup moindre que ces derniers dans les solvants habituels.

Le dérivé méthylique est volatil et peut être sublimé sous pression réduite.

(3) JOB, GUINOT, *C. Bl.*, 1921, t. 4, p. 870.

La réaction la plus typique des dicyanurea est une hydrolyse très aisée qui a déjà lieu sous l'influence de l'humidité de l'air. En même temps prennent naissance l'acide prussiqne et les oxydes correspondants des arsines primaires suivant l'équation suivante

(I) $$R\text{-}As(CN)^2 + 2H^2O = R\text{-}As\langle{}^{OH}_{OH} + 2HCN$$

(II) $$R\text{-}As\langle{}^{OH}_{OH} - H^2O = R\text{-}As{=}O$$

La sensibilité des dicyanures vis-à-vis de l'eau est si grande qu'il n'est point aisé de les étudier. L'eau bouillante les hydrolyse immédiatement. En comparant sous ce rapport les dicyanures et les dichlorures, nous nous convainquons que l'hydrolyse des dicyanures a lieu beaucoup plus facilement que l'hydrolyse des chlorures correspondants et varie de la même manière en dépendance du radical introduit.

Nous pouvons voir distinctement cette dépendance sur le tableau ci-dessous :

Radical	Dichlorures	P. d. f.	Dicyanures	P. d. f.
CH^3-As	est facilement hydrolysé par l'eau.	liquide	est très facilement hydrolysé par l'eau.	115°,5-116°,6
C^6H^5-As ...	est hydrolysé par l'eau en petite partie seulement; est facilement hydrolysé par une solution de carbonates.	liquide	est hydrolysé facilement par l'eau.	78°,5-79°,5
α-$C^{10}H^7$-As.	n'est hydrolysé que difficllement par une solution de carbonates, mais est facilement hydrolysé par la lessive de soude caustique.	69°,5-70°	est hydrolysé par l'eau beaucoup plus difficilement que les précédents.	159°,5-160°,5

Les dicyanures sont également hydrolysés beaucoup plus facilement que les monocyanures correspondants, comme nous pouvons

le voir d'une manière distincte en comparant les séries des composés :

$CH^3As(CN)^2$	et	$(CH^3)^2AsCN$
$C^6H^5As(CN)^2$	et	$(C^6H^5)^2AsCN$
α-$C^{10}H^7As(CN)^2$	et	$(\alpha$-$C^{10}H^7)^2AsCN$

Partie expérimentale.

1. *Dicyanure de phénylarsine $C^6H^5As(CN)^2$.*

Le composé cherché, $C^6H^5As(CN)^2$, a été obtenu par l'action du cyanure d'argent (en excès de 1 1/2) sur le dichlorure de phénylarsine pur $C^6H^5As.Cl^2 + 2Ag.CN = C^6H^5.As(CN)^2 + 2AgCl$.

La réaction a été faite en solution benzénique à la température d'ébullition (durant 5 heures) en évitant les moindres traces d'eau. De la solution filtrée et refroidie et après addition d'une certaine quantité d'éther de pétrole, le dicyanure de phénylarsine cristallise sous forme de cristaux d'un blanc de neige. Le produit essoré et séché fond rapidement dans le vide à 78°.5-79°5 sans décomposition. Le produit récemment obtenu possède une faible odeur aromatique, semblable à celle du diphényle, mais bientôt après il prend l'odeur de l'acide cyanhydrique; il est facilement soluble dans le benzène chaud et insoluble dans l'éther de pétrole. Il est curieux d'observer le comportement du produit par rapport à l'eau. Les moindres traces d'eau occasionnent une décomposition qui a lieu avec une rapidité inattendue avec émission de HCN, ce qui rend toutes les opérations avec ce composé très difficiles; les essais de recristallisation donnent un produit déjà partiellement décomposé et ayant un point de fusion abaissé. A cause de cela nous avons été obligés de prendre pour point de départ nn dichlorure absolument pur. bouillant dans les limites de 1/2 degré afin d'obtenir un dicyanure entièrement pur. Le rendement est quantitatif. On a dosé l'azote d'après la méthode de Dumas. Les chiffres obtenus répondent à la formule C^6H^5-$As(CN^2)$. Trouvé N 0/0, 13,6; calculé pour C^8H^5-As : 13,72 0/0.

Hydrolyse de C^6H^5-$As(CN)^2$.

Les cristaux du produit exposés à l'air perdent rapidement leur éclat sous l'influence de l'humidité et se changent en un produit de décomposition finement cristallin avec émission consécutive de HCN. Après quelques jours tout l'azote est éliminé sous la forme d'acide prussique, et le corps restant fond à 125-127°, et, après une seule recristallisation du benzène ou du chloroforme à 129-130° (chauffé très doucement, chauffé rapidement il exige une température beaucoup plus élevée jusqu'à 150°). Le produit ne possède aucune odeur, il n'est soluble ni dans l'éther, di dans l'eau, il est facilement soluble dans le benzène chaud, l'alcool et le chloroforme La lessive de soude caustique dissout facilement ce produit, par contre, la solution des carbonates ne le dissout point. Par l'action de l'acide chlorhydrique, il se forme $C^6H^5As.Cl^2$. Le produit fondu

ne cristallise point après refroidissement, mais se fige en une masse luisante ce qui indique une certaine décomposition.

Un composé possédant les mêmes propriétés se forme de même avec une grande facilité après une courte ébullition avec de l'eau. L'hydrolyse a été exécutée quantitativement avec dosage du HCN du composé restant mentionné plus haut.

Les produits de l'hydrolyse du dicyanure de phénylarsine doivent être HCN et $C^6H^5As{=}O$ d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5\text{-}As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix} + \begin{matrix}H.OH\\ H.OH\end{matrix} = \begin{matrix}HCN\\ HCN\end{matrix} + C^6H^5\text{-}As\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow[-H^2O]{} C^6H^5\text{-}As{=}O$$

En effet l'expérience a montré que la quantité de HCN formé, ainsi que le poids du résidu répondent bien à l'équation donnée ci-dessus (90 0/0 de la quantité théorique).

La composition du produit cristallin de l'hydrolyse a été établie par le dosage de As (Myers du Mez) (4).

Trouvé As 0/0, 44,86 et 44,58. — Calculé pour $C^6H^5As{=}O$: As 0/0, 44,65.

En oxydant (avec le perhydrol) on a obtenu l'acide phénylarsénique ayant une température de fusion de 158-159° avec décomposition. Ce qui correspond à l'équation suivante :

$$C^6H^5\text{-}As{=}O + H^2O^2 = C^6H^5\text{-}As\begin{matrix}\diagup OH\\ =O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Ces expériences, de même que les propriétés du produit d'hydrolyse du dicyanure citées ci-dessus, prouvent que c'est un oxyde de phénylarsine ayant la formule $C^6H^5As{=}O$. Cependant les données de la littérature établissent pour ce produit, connu depuis longtemps (Michaelis) (5), une température de fusion de 119-120°, elles affirment en outre, que cet oxyde possède une odeur d'anis, tandis que le produit obtenu par nous ne possède aucune odeur. Les autres propriétés sont en parfait accord. Afin d'élucider cette question, nous avons été contraints d'obtenir un oxyde de phénylarsine pur par une autre voie et de comparer ses propriétés avec les indications de la littérature citées ci-dessus. L'hydrolyse d'un dichlorure de phénylarsine chimiquement pur nous a donné un oxyde pur qui, sans cristallisation, seulement lavé à l'éther, a montré, chauffé lentement, une température de fusion de 129-130° (qui s'élevait jusqu'à 150° quand on chauffait rapidement) et n'avait aucune odeur, ce qui indique que les observateurs précédents n'avaient point eu affaire à un produit entièrement pur.

2. *Dicyanure d'α-naphtylarsine* $\alpha\text{-}C^{10}H^7As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix}$.

On peut également obtenir ce dicyanure très facilement au moyen de la méthode décrite ci-dessus, à partir du dichlorure d'α-naphtyl-

(4) *U. S. Pub. Haelth. Rept.*, t. **33**, p. 1013.
(5) *Lieb. Ann.*, t. **201**, p. 200.

arsine et de AgCN. De 2gr,4 de α-$C^{10}H^{7}$.As.Cl^{2} (6) et 5 gr. d'AgCN (en double excès) après une ébullition de 7 heures en solution benzénique (25 cc.) on a obtenu 1gr,9 d'un produit pur, qui a cristallisé de la solution de benzène après refroidissement de cette dernière et a été séché dans le vide à 40°. C'est un corps finement cristallin, ne possédant aucune odeur au début, assez facilement solubie dans le benzène à chaud (mais considérablement plus mal soluble que son analogue phénylique) et insoluble dans l'éther de pétrole, ayant une température de fusion avec décomposition de 159-160°. Exposé à l'air, après un court laps de temps, le produit commence à se décomposer graduellement sous l'effet de l'humidité et élimine l'acide prussique. Cependant cette décomposition a lieu beaucoup plus lentement qu'avec le dicyanure de la phénylarsine.

Les résultats analytiques répondent à la formule $C^{10}H^{7}As(CN)^{2}$.

On a dosé N d'après Dumas. — Trouvé : N 0/0, 10,45. — Calculé pour $C^{12}H^{7}N^{2}As$: 11,02 0/0.

On a dosé As d'après la méthode de Carius. — Trouvé : As 0/0, 29,27. — Calculé pour $C^{12}H^{7}N^{2}As$: 29,53 0/0.

Hydrolyse du dicyanure d'α-naphtylarsine.

L'eau bouillante décompose facilement le dicyanure de naphtylarsine en éliminant l'acide prussique et transformant le cyanure en oxyde d'α-naphlylarsine :

$$\alpha\text{-}C^{10}H^{7}\text{-}As\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + \begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix} \rightarrow 2HCN + \alpha\text{-}C^{10}H^{7}\text{-}As\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow$$

$$\alpha\text{-}C^{10}H^{7}\text{-}As{=}O$$

La réaction est quantitative.

On a obtenu à partir de 0gr,4095 de dicyanure 0gr,3612 d'oyyde et il a été formé 0gr,0801 de HCN (titrés d'après Liebig).

On a calculé : As 0/0, 30,35; théoriquement : As 0/0, 29,53; N 0/0, 10,14; théoriquement : N 0/0. 11,02.

L'oxyde d'α-naphtylarsine formé durant l'hydrolyse est une poudre facilement cristalline insoluble dans les solvants habituels, ayant une température de fusion (avec chauffage rapide) de 243-245° avec décomposition. Michaelis (7) cite pour ce composé une température de fusion de 245°. La composition de ce produit a été établie par l'obtention de l'acide α-naphtylarsénique, en oxydant avec le

(6) On a obtenu le dichlorure de α-naphtylarsine par l'action de $AsCl^{3}$ sur α-$C^{10}O^{7}$-2Hg. Afin de purifier le chlorure brut il est indiqué de le transformer en oxyde de α-$C^{10}H^{7}$As-O par l'action de la lessive de soude caustique qui, après lavage à l'éther pour éliminer des impuretés, donne, par ébullition avec l'acide chlorhydrique, un dichlorure pur ayant, après cristallisation de l'éther de pétrole, une température de fusion de 69°,5-70°. Michaelis donne 63°, probablement pour un produit moins pur et Steinkopf 68°.

(7) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1954.

perhydrol d'après la réaction suivante :

$$\alpha\text{-}C^{10}H^{7}\text{-}As\text{-}O + H^{2}O^{2} = \alpha\text{-}C^{10}H^{7}\text{-}As\begin{cases} OH \\ =O \\ OH \end{cases}$$

après cristallisation de l'alcool de fines aiguilles se forment ayant une température de fusion de 197°.

3. *Cyanure de di-α-naphtylarsine α-(C¹⁰H⁷)²As-CN.*

Ce produit est formé en chauffant l'oxyde de β-di-naphtylarsine (8) avec l'acide prussique anhydre en tube scellé durant 2 heures à 100°.

$$\begin{matrix} \alpha\text{-}(C^{10}H^{7})^{2}\text{-}As \\ \alpha\text{-}(C^{10}H^{7})^{2}\text{-}As \end{matrix}\Big> O + \begin{matrix} HCN \\ HCN \end{matrix} = H^{2}O + 2\alpha\text{-}(C^{10}H^{7})^{2}\text{-}As\text{-}CN$$

Le rendement est quantitatif.

Le cyanure obtenu est un corps facilement cristallin, incolore, ayant une température de fusion de 191°,5-162°,5 dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acétone.

On a dosé N d'après Dumas. Trouvé 4,09 0/0 et 4,04 0/0; calculé pour $C^{2}H^{14}NAsN$: 3,94 0/0.

On a déterminé l'arsenic d'après Myers Du Mez. Trouvé As, 21,03 0/0; calculé 21,12 0/0.

L'eau bouillante hydrolyse le produit partiellement (12 1/2 0/0 durant 1 heure et demie) tandis que 10 0/0 de lessive de soude caustique décompose entièrement le cyanure en acide prussique et oxyde de diphénylarsine (temp. de f. 243-245°) ce qui a été établi par le dosage de HCN par la méthode de Liebig.

4. *Dicyanure de méthylarsine $CH^{3}As\Big<\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$.*

Steinkopf (9) a trouvé que, par distillation à sec du produit d'addition du BrCN à la triéthylarsiue, se forme le cyanure de la diéthylarsine.

$$\begin{matrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\Big> As + \begin{matrix} Br \\ | \\ CN \end{matrix} = \begin{matrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\Big> As\Big<\begin{matrix} Br \\ CN \end{matrix} \xrightarrow[- C^{2}H^{5}Br]{} \begin{matrix} C^{2}H^{5} \\ C^{2}H^{5} \end{matrix}\Big> As\text{-}CN$$

Nous avons réussi, en nous basant sur ce travail et en employant comme produit de départ le cyanure cacodylique, à synthétiser le dicyanure de méthylarsine conformément à la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CH^{3} \\ CH^{3} \end{matrix}\Big> As\text{-}CN + \begin{matrix} Br \\ | \\ CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^{3} \\ CH^{3} \end{matrix}\Big> \underset{\underset{Br}{|}}{As}\Big<\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} \xrightarrow[- CH^{3}Br]{} CH^{3}\text{-}As\Big<\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$$

(8) Cet oxyde a été obtenu par l'action de α.$C^{10}H^{7}$.Mg.Br sur l'oxyde d'arsenic en solution éthérée (Matsumiya et Nakai, *C.*, 1926, t. 1, p. [illegible]; Gryszkirwicz et Zambrzycki, *R. Ch.*, 1926, p. 794.

(9) Steinkopf, Müller, *D. ch. G.*, t. 54, p. 847.

Pourtant à température ordinaire, la première phase de la réaction d'addition du BrCN au cyanure cacodylique n'a pas lieu, comme avec les arsines tertiaires et, pour exécuter la réaction, il faut chauffer les produits de départ : le bromure de cyanogène et le cyanure cacodylique, en quantités fractionnées sans aucun solvant (10) pendant un temps assez long (20-25 heures) au bain-marie à une température de 55-60°. A cette température a lieu l'addition du BrCN au cyanure cacodylique et en même temps la décomposition du produit d'addition très instable en dicyanure et bromure de méthyle. A l'ouverture du tube se dégage le bromure de méthyle, qui a été caractérisé par sa température d'ébullition 4°,5, et le contenu liquide du tube se fige en une masse cristalline. Pour l'obtention d'un produit pur il faut employer des produits de départ absolument purs et secs. Le cyanure cacodylique a été purifié au moyen d'une cristallisation dans l'éther de pétrole et une distillation répétée plusieurs fois et le bromure de cyanogène a été séché en distillant sur le sodium métallique, comme le propose Steinkopf. En observant ces conditions, on obtient un produit brut, presque incolore, avec un bon rendement. Avec des produits de départ impurs et humides, de même qu'à une température plus élevée de la réaction, le contenu du tube est carbonisé, ne cristallise point entièrement et le produit obtenu ne se laisse point isoler à l'état pur, par la raison que son instabilité et son hygroscopie rendent toute opération très difficile.

Afin d'obtenir ce composé à l'état chimiquement pur on l'a sublimé sous pression réduite (3 mm.) à 100°. Le produit se sublime sous la forme d'assez gros cristaux prismatiques, incolores et transparents. La sublimation réussit si le produit brut est suffisamment pur.

La composition du composé a été établie par le dosage de As et N.

Dosage de As (mét. Lehman) (11). — Trouvé As 0/0, 52,41. — Calculé pour $C^3H^3N^2$: As 0/0, 52,79.

Dosage de N (par la mét. de Dumas). — Trouvé N 0/0, 18,86 et 18,74. — Calculé pour $C^3H^3N^2$: As 0/0, 19,71.

On obtient des chiffres faibles pour l'azote, à cause des pertes inévitables de HCN occasionnées par l'hydrolyse, qui a lieu durant le travail avec ce produit. Le dicyanure de méthylarsiue $CH^3As<^{CN}_{CN}$ est un corps incolore, cristallin, ayant une température de fusion de 115°,5-116°,5 (à 118° commence la décomposition) ayant une forte odeur très désagréable de cyanure cacodylique et d'acide prussique. Il est très peu soluble dans les solvants habituels. Ce composé est excessivement susceptible à l'humidité, sous l'influence de laquelle il s'hydrolyse en dégageant de l'acide prussique, et formant l'oxyde

(10) Il est intéressant d'observer que BrCN et $(CH^3)^2AsCN$ fondent quand on les mélange en formant un mélange liquide homogène. La température de leur fusion est d'autant réduite.

(11) *Apot. Zeit.*, 1912, t. 27, p. 545.

de méthylarsine qui est graduellement oxydée en acide méthylarsénique :

$$CH^3\text{-}As\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown CN\end{matrix} + \begin{matrix}H.OH\\ H.OH\end{matrix} \rightarrow CH^3\text{-}As\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow[+O^2]{} CH^3\text{-}As\begin{matrix}\diagup OH\\ = O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

En faisant bouillir avec de l'ean, une entière décomposition du dicyanure a facilement lieu avec émission de HCN et formation d'oxyde de méthylarsine, que l'on peut facilement identifier par la voie de l'oxydation par l'oxyde de mercure, en acide méthylarsénique. Ce dernier, après une cristallisation dans l'alcool a montré une température de fusion de 161°, de même que les autres propriétés indiquées pour $CH^3As\begin{matrix}\diagup OH\\ = O\\ \diagdown OH\end{matrix}$.

L'hydrolyse du dicyanure au moyen de l'eau donne aussi la possibilité d'exécuter facilement l'analyse du produit, car l'acide prussique éliminé est identilié d'après Liebig au moyen du titrage avec le nitrate d'argent et l'oxyde peut être dosé quantitativement au moyen d'une solution d'iode, qui l'oxyde en acide méthylarsénique :

$$CH^3\text{-}As{=}O + I^2 + H^2O = CH^3\text{-}As{=}O\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2\,HI$$

L'expérience exécutée de cette façon a donné des chiffres qui sont d'accord avec ceux qui ont été calculés théoriquement.

5. *Cyanure de phénarsazine.*

NH—[tricyclic formula]—As-CN

Le chlore du chlorure de phénarsazine se laisse changer facilement et quantitativement en groupe CN par l'action du cyanure d'argent. On a chauffé 9 gr. d'un chlorure pur dilué dans 250 cc. de toluène bouillant durant 7 heures avec 6gr,2 d'AgCN (en double excès); après la filtration de la solution chaude il cristallise 6gr,2 de cyanide pur sous la forme de cristaux très brillants d'un jaune pâle. Le produit ne se dissout point dans les solvants habituels; il se dissout dans une grande quantité de toluène ou de xylène bouillants desquels il cristallise d'une façon admirable. Il a une température de fusion de 227-228° avec décompolition.

On a dosé N d'après Dumas. Trouvé, N 0/0, 10,45 et 10,18, calculé pour $C^{13}H^9AsN^2$: N 0/0, 10,45.

L'eau bouillante décompose partiellement le cyanure (environ 10 0/0 dans 1/2 h.); par contre eu employant 10 0/0 de lessive de soude caustique a lieu une hydrolyse quantitative; l'acide cyanhy-

drique est séparé et il se forme l'oxyde de phénarsazine d'après l'équation suivante :

$$2\,NH\langle(C_6H_4)_2\rangle As\text{-}CN + H_2O =$$

$$NH\langle(C_6H_4)_2\rangle As\text{-}O\text{-}As\langle(C_6H_4)_2\rangle NH + 2\,HCN$$

Cette réaction a été également établie analytiquement au moyen du dosage quantitatif de l'acide prussique (d'après la méthode de Liebig) et de l'oxyde de phénarsazine.

(Institut militaire des Gaz.)

N° 130. — Iodure de phénylbaryum; par Henry GILMAN et F. SCHULZE.

(18.6.1927.)

Introduction.

Dans le but d'étudier le mécanisme de quelques réactions comportant l'emploi des réactifs de Grignard, il est nécessaire de remplacer le groupement MgX du composé intermédiaire par un autre groupement afin d'obtenir un composé qui puisse être facilement identifié. Malheureusement, ce n'est pas toujours possible (1). En conséquence, une étude des iodures organo-barytiques de la même famille a été entreprise afin de déterminer si le groupement BaI convient mieux pour de tels remplacements que le groupement MgX.

Il semble que jusqu'à présent aucune halogénure organobarytique n'ait été préparée. Gilman et Schulze (2) ont préparé plusieurs iodures organocalciques et ont étudié la possibilité de remplacer en partie les composés RMgX par les composés analogues du calcium.

Ils ont trouvé : 1° Que la formation d'halogénures organocalciques est limitée aux iodures; 2° que seuls les iodures d'alcoyle primaires réagissent avec le calcium. Même dans cette catégorie limitée il y a une exception, car l'iodure de benzyle ne donne pas de résultat positif qui puisse indiquer la formation d'iodure de benzylcalcium; 3° la réaction entre les iodures d'alcoyle et le calcium est très lente

(1) Gilman et Kinney, *J. Am. chem. Soc.*, t. **46**, p. 493; 1924.

(2) Gilman et Schulze, *Ibid.*, t. **48**, p. 2463; 1926. Dans ce mémoire, les références de travaux antérieurs d'autres savants sur les halogénures organocalciques sont données.

et irrégulière et n'est pas toujours certaine; 4° les rendements en iodures organocalciques sont loin d'être satisfaisants. Ceci est dû en partie à une réaction secondaire de couplage donnant naissance à des composés R-R: 5° les iodures organo-calciques réagissent, en général, moins activement que les halogénures organo-magnésiens correspondants.

Il est évident, d'après ces différentes imperfections, que les iodures organo-calciques ont peu d'avenir. Le travail actuel sur les iodures organo-barytiques montre que ceux-ci donnent à leur tour des résultats encore moins satisfaisants que les iodures organo-calciques. L'iodure de phénylbaryum a été préparé et caractérisé par divers dérivés, et l'iodure d'éthylbaryum a été caractérisé par la réaction colorée décrite récemment par Gilman et Schulze (3).

Partie expérimentale.

Matières premières. — Le baryum employé provenait de trois sources différentes. L'amalgame de baryum commercial n'a pas donné de réaction ni avec l'iodure d'éthyle, ni avec l'iodobenzène. Une analyse de l'amalgame employé a montré qu'il avait la composition suivante: Ba 26 0/0, Hg 64 0/0. Un échantillon de baryum spécialement distillé, gracieusement mis à notre disposition par le Dr Phillip S. Danner (4), ne donna pas non plus, à notre grande snrprise, de réaction ni avec l'iodure d'éthyle, ni avec l'iodobenzène. Le troisième échantillon de baryum employé, celui préparé par électrolyse et dont on peut se servir commercialement fut la seule variété de métal qui donna des résultats positifs.

Les iodures d'alcoyle employés étaient les produits les plus purs vendus dans le commerce. Ils n'ont pas été purifiés avant d'être employés. Toutefois, l'iodobenzène que nous avons employé donnait nettement de meilleurs résultats quand il était spécialement purifié. Cette purification était effectuée en traitant par le bromure de phénylmagnésium et en séparant directement l'iodobenzène par distillation du produit de la réaction (5).

L'éther employé, après la purification habituelle, était séché sur un alliage sodium-potassium.

Appareil. — Comme pour l'étude des iodures organocalciques (2), on a trouvé avantageux d'agiter les réactifs dans un tube scellé. Nous n'avons obtenu réellement aucune preuve de la formation d'iodure organobarytique en employant les trois sortes de baryum, l'iodure d'éthyle et l'iodobenzène, l'iode comme catalyseur et de

(3) Gilman et Schulze, *Ibid.*, t. 47, p. 2002; 1925.

(4) La préparation de baryum et de strontium très purs par le Dr P. S. Danner est décrite dans le *J. Am. chem. Soc.*, t. 46, p. 2382; 1924.

(5) Ce principe de purification a été employé auparavant par Gilman et Peterson, *Ibid.* t. 48, p. 423; 1926, pour purifier quelques composés éthyléniques qu'ils ont étudiés à cause de la non-addition des réactifs de Grignard sur la liaison éthylénique. Il a été aussi employé par Fothergill et Mc Glumphy dans ce laboratoire pour la purification de l'iodobenzène et d'autres halogénures employés dans des études sur la chimie-luminescence.

l'hydrogène pur et sec ou de l'éthane comme atmosphère, quand les réactifs sont traités dans les fioles à trois tubulures employées habituellement. Ces modèles de fioles à fond rond de diverses tailles permettent l'emploi d'un agitateur mécanique à fermeture au mercure, d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à décantation. La tubulure de la fiole portant l'entonnoir à décantation peut être aussi employée pour l'admission d'un courant d'hydrogène pur et sec ou d'éthaue.

Iodure de phénylbaryum.

0gr,5 de baryum électrolytique, 0gr,9 d'iodobenzène, un petit cristal d'iode et 5 cc. d'éther ont été placés dans un vase de verre de 25 cc. qui a été scellé. Le vase a été agité vigoureusement. Après 4 heures d'agitation, le mélange passe rapidement d'une teinte grise à un teinte brun orangé. La coloration devient brune dans les 2 heures qui suivent et des particules en suspension deviennent visibles. Au bout de 15 heures, il y a beaucoup de substances en suspension et le liquide surnageant a une coloration brun foncé. Le mélange est encore agité pendant 40 heures, durant lesquelles la quantité de substance solide augmente constamment.

Dans d'autres préparations pour lesquelles on avait employé l'iodobenzène spécialement purifié et du baryum électrolytique, le mélange est devenu trouble au bout d'une demi-heure et la solution a pris une coloration brun clair. Après avoir agité toute la nuit, le produit de la réaction se composait d'une solution limpide brun clair et d'un précipité brun clair.

La solution claire éthérée donne seule une réaction colorée positive (3) pour l'iodure de phénylbaryum. Le résidu brun clair ou le précipité ne donnent plus de réaction colorée positive après deux lavages avec l'éther anhydre. Par analogie avec les iodures organo-calciques (2), il est tout à fait possible que le précipité soit un éthérate d'iodure de baryum.

Quand on fait arriver bulle à bulle du CO^2 sec dans une partie du produit de la réaction du baryum et de l'iodobenzène refroidie dans la glace, le mélange devient visqueux au bout de très peu de temps et ne donne plus de réaction colorée positive (3). Par hydrolyse, puis extraction par un alcali, on obtient de l'acide benzoïque. Son identité a été confirmée par une détermination du point de fusion après mélange avec un spécimen authentique d'acide benzoïque.

Le produit de la réaction d'un autre échantillon d'iodure de phénylbaryum avec l'isocyanate d'α-naphtyle est la benzoyl-α-naphtalide. L'identité de cette amide a été aussi confirmée par une détermination du point de fusion d'un mélange du produit obtenu avec un spécimen authentique de benzoyl-α-naphtalide.

Un troisième dérivé caractéristique de l'iodure de phénylbaryum a été préparé en traitant ce composé par le benzoate d'éthyle. L'identité du triphénylcarbinol obtenu de cette façon a été aussi vérifiée par une détermination du point de fusion mixte.

Iodure d'éthylbaryum.

$0^{gr},5$ de baryum électrolytique, $0^{gr},7$ d'iodure d'éthyle, une trace d'iode et 5 cc. d'éther ont été agités vigoureusement pendant 20 heures. Au bout de ce temps, il s'est formé une grande quantité d'un solide gris clair finement divisé. Lors de l'ouverture du tube, il s'est dégagé une petite quantité de gaz. Celui-ci a une odeur caractéristique de butane formé dans les réactions analogues, indiquant une réaction de couplage comme dans le cas des iodures organo-calciques. Les réactions colorées (3) sont faibles, mais positives. A cause de la faible coloration des essais montrant la formation de très faibles quantités d'iodure d'éthylbaryum, on n'a fait aucun essai de préparation de dérivé de cet iodure organo-barytique.

Dans les mêmes conditions, l'iodure de méthyle et l'iodure de *n*-butyle lorsqu'ils sont agités pendant des temps divers dans l'éther avec du baryum électrolytique, ne donnent aucune réaction colorée positive. La petite quantité d'iode employée comme catalyseur dans ces expériences disparaît au bout de 12 heures environ.

Résumé.

L'iodure de phénylbaryum a été préparé à partir du baryum électrolytique et de l'iodobenzène et caractérisé par plusieurs dérivés. Dans des conditions identiques, une réaction colorée positive (3) a été obtenue avec l'iodure d'éthylbaryum. D'après ces expériences, on voit que les iodures organo-barytiques s'obtiennent avec une plus grande difficulté que les iodures organo-calciques et qu'aucune des deux classes d'iodure ne se rapproche du réactif de Grignard au point de vue de l'utilité générale.

(Ames, Iowa, U.S.A.)

N° 131. — Constitution de l'hypoazotide; par MM. M. BATTEGAY et W. KERN.

(28.7.1927.)

L'hypoazotide ou peroxyde d'azote (NO^2) existe à basse température à l'état de tétroxyde d'azote (N^2O^4) qui subit déjà (1) à son point de fusion (—12°), une dépolymérisation partielle. Celle-ci atteint son maximum aux environs de 135°.

Le problème de la constitution qui nous intéresse, se rapporte à l'état dimère N^2O^4, pour lequel la théorie permet d'envisager les trois formules suivantes :

O^2N-NO^2	$O^2N-O-NO$	$ON-O-O-NO$
(I)	(II)	(III)

La formule III est généralement écartée parce que sa structure ne peut être appuyée sur des considérations expérimentales suffisantes. Ces dernières n'ont également pas permis jusqu'à présent

(1) L. et E. Natanson, *Lieb. Ann.*, 1885, t. **24**, p. 454.

de trancher définitivement entre l'existence exclusive de l'une des deux premières modifications, ou leur existence simultanée.

H. Wieland (2) dans des travaux récents, préconise la structure symétrique de la formule I. Les différents arguments avancés, peuvent être ramenés, en premier lieu, au phénomène d'association moléculaire, généralement symétrique, que subit l'hypoazotide (NO^2), à basse température, en formant la molécule N^2O^4 incolore.

H. Wieland fournit ensuite l'argument particulièrement probant que l'hypoazotide se combine aux oléfines pour donner des dinitrures (3) où les deux radicaux NO^2 sont soudés par l'azote aux carbones respectifs.

Il démontre enfin que les réactions de nitrosation et de diazotation (4), en apparence favorables à la conception d'un tétroxyde d'azote dissymétrique (formule II), s'interprètent tout aussi bien avec la structure de la formule I. Ces réactions peuvent comporter, en effet, des phénomènes secondaires d'hydrolyse, d'alcoolyse ou d'autre nature, qui ne permettent pas de déduction définitive.

L'action nitrante et nitrosante de l'hypoazotide sur la diphénylamine p. ex. qui aboutit à la *p*-nitro-nitroso-N-diphénylamine, s'explique sans doute très bien avec la conception de la modification $NO^2.O.NO$. L'action s'interprète cependant tout aussi bien par la formule symétrique $O^2N.NO^2$, qui fait supposer une première phase nitrante avec mise en liberté d'une mol. d'ac. HNO^2 assurant ultérieurement la nitrosation.

La diazotation que l'on réalise par l'hypoazotide en solution d'éther anhydre sur l'acétanilide, offre un autre exemple où le processus s'explique également bien par les deux formules I et II puisqu'il se forme préalablement du nitrate et du nitrite d'éthyle.

Reihlen et Hake (5) tenant compte de ces considérations, abandonnent le principe tendant à élucider la structure moléculaire de l'hypoazotide par identification des radicaux constitutifs. Ces auteurs ont recours à l'étude des combinaisons complexes de l'hypoazotide avec le $SnCl^4$ et le $TiCl^4$, et ils se basent, pour leurs conclusions, sur la théorie de Werner d'après laquelle l'étain et le titane jouent, dans ces complexes, le rôle d'atome central disposant de six valences coordinatives. La composition des combinaisons complexes du $SnCl^4$ et $TiCl^4$, avec des termes nitrés et nitrosés typiques, démontrent que ceux-ci y participent, soit par le radical NO^2 neutralisant deux valences coordinatives, soit par le reste NO n'en saturant qu'une seule.

Reihlen et Hake en déduisent, pour les combinaisons :

$3\,SnCl^4.2N^2O^4$; $2SnCl^4.3\,N^2O^4$ et $2\,TiCl^4\,3\,N^2O^4$, que le groupe N^2O^4 possède une structure renfermant à la fois les groupes NO^2 et NO et que l'hypoazotide répond, par conséquent, à la formule II d'un nitrate de nitrosyle.

Tout en maintenant le mode, à notre avis plus positif, de carac-

(2) *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 1776; *Lieb. Ann.* 1921, t. **424**, p. 75.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Loc. cit.*
(5) *Lieb. Ann.*, 1927, t. **452**, p. 47.

térisation de la structure de l'hypoazotide par celle de ses parties constitutives, nous arrivons à la même déduction, sans toutefois exclure la coexistence de la modification $O^2N.NO^2$, si remarquablement justifiée par les travaux précités de H. Wieland.

Nous trouvons les éléments de cette déduction, dans une étude (6) de l'action de l'hypoazotide sur les *p*-toluène-sulfonyl-anilides ($Ar.NH.SO^2.C^6H^4.CH^3$) qui conduit en général à une nitration.

Celle-ci, effectuée en milieu anhydre de benzène, de tétrachlorure de carbone ou d'ac. acétique glacial, oriente le groupe NO^2 dans les positions *p.* ou o. du radical $-NHSO^2C^6H^4CH^3$. Dans le cas de la *p*-toluènesulfonyl-*p*-toluidide p. ex., l'hypoazotide, en quantité équimoléculaire, fournit déjà, à côté du produit *o*-mononitré fusible à 145-146°, le dérivé *o*-*o'* dinitré du p. f. 201°.

$CH^3-C_6H_3(NO^2)-NH-SO^2-C^6H^4-CH^3$ $CH^3-C_6H_2(NO^2)_2-NH-SO^2-C^6H^4-CH^3$

La liqueur de réaction, brune au début, vire ensuite au vert, et elle révèle ainsi la présence d'anhydride azoteux (N^2O^3) qui conduit d'autre part, lorsqu'on met suffisamment d'hypoazotide (2 mol.) en œuvre, au dérivé nitrosé :

$CH^3-C_6H_2(NO^2)_2-N(NO)-SO^2-C^6H^4-CH^3$

Celui-ci se sépare sous forme de magnifiques cristaux très peu solubles et se décomposant à 130°.

La nitrosation présente donc, dans ces conditions, l'allure très nette d'un phénomène secondaire.

Les essais de confirmation de ce processus, en opérant avec de l'anhydride azoteux sur la *p*-toluidide-o-*o'*-dinitrée isolée, n'ont cependant pas réussi jusqu'à présent. La nitrosation ultérieure se heurte apparemment au manque de solubilité de la *o*-*o'*-dinitro-*p*-toluidide cristallisée et à la trop grande vulnérabilité de sa nitrosamine qui se décompose dès qu'on cherche à augmenter la solubilité, en portant les divers solvants aux environs de 60°.

Les mêmes entraves entrent en jeu lorsqu'on remplace l'anhydride azoteux par l'hypoazotide. L'*o*-*o'*-dinitro-*p*-toluidide demeure alors inaltérée. Avec un excès d'hypoazotide, elle ne se nitre pas davantage.

D'une façon générale, l'action nitrante semble d'ailleurs empê-

(6) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. 41, p. 146.

chée, dans toute toluènesulfonylanilide, où les positions *p* et *o* sont occupées :

$$(+)_3C_6H_2\text{-}NH\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

Il n'en est, par contre, pas de même pour l'action nitrosante. Celle-ci se produit très normalement p. ex. sur la mésidide IV ou sur l'anilide V qui résulte de l'amine (7) obtenue par condensation du triphénylcarbinol et du chlorhydrate de la métaxylidine voisine :

$$(CH^3)_3C_6H_2\text{ (IV)}\text{-}NH\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \quad \text{P.F } 169\text{-}170^\circ$$

$$(C^6H^5)^3\equiv C\text{-}C_6H_2(CH^3)_2\text{ (V)}\text{-}NH\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 \quad \text{P.F. } 280\text{-}281^\circ$$

En traitant ces deux anilides en suspension dans du CCl^4 sec, avec l'hypoazotide, elles fournissent des N-nitrosamines identiques à celles que l'on obtient dans les mêmes conditions avec l'anhydride azoteux.

La formation des nitrosamines par l'action de l'hypoazotide est très nette :

$$(+)_3C_6H_2\text{-}N(NO)\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

Elle a lieu sans phénomène de nitration, et elle ne peut en conséquence être interprétée qu'en attribuant à l'hypoazotide la constitution d'un nitrate de nitrosyle répondant à la formule II et réagissant d'après le schéma suivant :

$$Ar\text{-}NH\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 + ON\text{-}O\text{-}NO^2 = HNO^3 + Ar\text{-}N\text{-}NO\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

Les conditions opératoires sont donc telles que l'hypoazotide, sous sa forme symétrique I, ne peut entrer en jeu. Les travaux de H. Wieland ayant toutefois démontré l'existence certaine de cette forme, nous devons conclure, par conséquent, à l'existence simultanée des modifications I et II qui se trouvent sans doute dans un état d'équilibre (tautomérie) :

$$O^2N\text{-}NO^2 \rightleftarrows ON\text{-}O\text{-}NO^2$$

(7) Battegay et Kappeler, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1924, t. 35, p. 994.

Celui-ci est vraisemblablement influencé par les circonstances dans lesquelles l'hypoazotide est appelé à réagir.

Partie expérimentale.

Les anilides IV (8), et V prennent naissance en dissolvant, dans la pyridine, les chlorures des amines, facilement accessibles, et en les traitant, à la température du bain-marie, par le chlorure de *p*-toluènesulfonyle.

La réaction est très rapidement terminée. Elle permet d'obtenir, par refroidissement de la liqueur, des rendements en anilides, voisins de 90 0/0. Celles-ci sont peu solubles, surtout l'anilide V, dans la plupart des solvants à l'exception du nitrobenzène.

L'anilide IV peut être recristallisée dans l'alcool et fond à 169-170°.

L'anilide V a été cristallisée du nitrobenzène et fond alors à 280-281°.

Dosage d'azote et de soufre (9). — *Anilide IV.* — Subst., 0gr,3941 ; 17cc,5 N^2, P. 749 mm., T. 26,4 soit 4,99 0/0 N calculé pour $C^{16}H^{19}O^{2}NS$: 4,84 0/0 N — Subst., 0gr,2769; $BaSO^4$, 0gr,2277 soit 11,29 0/0 S calculé pour $C^{16}H^{19}O^{2}SN$: 11,07 0/0 S. — *Anilide V.* — Subst., 0gr,3418 ; 8cc,6 N^2, T. 19°, P. 744 mm., soit 2,88 0/0 N calculé pour $C^{34}H^{31}O^{2}NS$: 2,71 0/0 N. — Subst., 0gr,3315; $BaSO^4$, 0gr,1471, soit 6,09 S calculé pour $C^{24}H^{31}O^{2}NS$ 6,19 0/0 S.

L'action de l'hypoazotide est effectuée en milieu de CCl^4 rigoureusement sec.

Pour obtenir la *N-nitrosamine de la mésidide :*

```
              CH³
CH³ ⟨ benzène ⟩———N-SO²-C⁶H⁴-CH³
              CH³    |
                     NO
```

nous employons 10 gr. de l'anilide que nous mettons en suspension dans 100 cc. de CCl^4. Nous y ajoutons à froid 3gr,2 d'hypoazotide liquide et dilué avec 50 cc. de CCl^4. Le tout bien mélangé est abandonné à l'abri de l'humidité pendant environ 12 h. La liqueur de réaction est brune et ne vire à aucun moment au vert. En réduisant son volume, sous vide, à la température ambiante, on provoque la cristallisation d'un corps jaune très pâle qui, brut, se décompose à 110°. Il est très soluble dans CCl^4, benzène, moins dans l'alcool. Ce dernier peut servir à la recristallisation, en prenant garde de ne pas dépasser 40°. Recristallisée, la substance se décompose à 121-122° en dégageant des vapeurs brunes. Elle régénère la mésidide par ébullition dans l'alcool.

Elle donne d'autre part la réaction de Liebermann. L'analyse répond à la nitrosamine que l'on obtient avec un rendement de 10gr,1 soit 92 0/0.

Dosages d'azote et de soufre. — Subst., 0gr,2412; N^2, 19cc,2; P. 740 mm. T. 22° soit 8,97 0/0 N calculé pour $C^{16}H^{18}O^{3}N^{2}S$: 8,80 0/0 S. — Subst. 0gr,2185; $BaSO^4$, 0gr,1631, soit 10,25 0/0, S calculé pour $C^{16}H^{18}O^{3}N^{2}S$ 10,08 0/0 S.

(8) En collaboration avec M. Devillers.
(9) Exécutés par M. Devillers.

La N-nitrosamine de l'anilide V.

$$(C^6H^5)^2=C-\langle\text{C}_6\text{H}_2(CH^3)_2\rangle-\underset{\underset{NO}{|}}{N}-SO^2-C^6H^4-CH^3$$

a été préparée en ajoutant 2 gr. d'hypoazotide liquide à 5gr,17 de l'anilide en suspension dans 100 cc. de CCl^4 et en abandonnant le tout à froid à l'abri de l'humidité pendant 18 h. Il se sépare 0gr,8 d'un corps solide qui est identique aux 4 gr. que l'on recueille par concentration des eaux-mères sous vide à la température ambiante. Les 4gr,8 obtenus répondent à la nitrosamine recherchée et constituent un rendement de 87,3 0/0 de la théorie.

Cette nitrosamine est très soluble dans le benzène. et elle peut en être précipitée par l'alcool éthylique. Le mélange de benzène et d'alcool permet la recristallisation sans décomposition. Les cristaux qui s'en séparent sont jaune pâle. Ils donnent la réaction de Liebermann. En portant la température rapidement à 90-100°, ils se décomposent entre 110 et 120°.

La décomposition est moins nette en élevant la température progressivement de 20 à 110°. Elle est accompagnée d'un dégagement de vapeurs rutilantes.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3622; N^2, 16cc,4; T. 18°, P. 729 mm., soit 5,09 0/0 N. — Subst., 0gr,1846; N^2, 8cc,3; T. 15°, P. 734 mm., soit 5,15 0/0 N. — Subst., 0gr,3175; N^2 14cc,20; T. 19°, P. 735 mm,, soit 5,05 0/0 N, calculé pour $C^{34}H^{30}O^3N^2S$: N 0/0, 5,13.

Le dernier dosage a été effectué sur la substance obtenue par l'action de l'anhydride azoteux.

(Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 132. — Sur la transformation des phénols en hydrocarbures en présence de catalyseurs et d'hydrogène sous pression; note de MM. André KLING et Daniel FLORENTIN.

(9.7.1927.)

Dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* du 22 février 1926 (1) faisant suite à une note que nous y avons publiée précédemment, nous avons indiqué, qu'en présence d'hydrogène sous pression, la plupart des substances organiques, en particulier les phénols, ne subissaient la dissociation, ayant pour effet de rompre leur molécule, qu'à des températures très élevées, et n'étaient pour cette raison susceptibles de s'hydrogéner qu'à ces mêmes températures, car, dans cette méthode, l'hydrogénation résulte en général, ainsi que nous l'avons montré ici même (2), de

(1) *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 526.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 864.

la fixation de l'hydrogène moléculaire sur les molécules incomplètes, ou sur les tronçons de molécules résultant de la scission des molécules primaires. Dans la même note, nous fournissions la preuve qu'on pouvait abaisser le seuil de température de réaction en opérant en présence de catalyseurs appropriés, catalyseurs qui dans le cas de l'hydrogénation des molécules hydroxylées pouvaient être : l'alumine, l'argile, la thorine, la silice et autres catalyseurs déshydratants.

Jusqu'ici nos études ont porté plus particulièrement sur les phénols (phénols, crésols), le cyclohexanol et le naphtol, et ce sont les résultats auxquels elles nous ont conduit qui font l'objet du présent mémoire.

Déshydratation des phénols.

Si le passage d'un carbure aromatique au phénol correspondant constitue une opération bien connue et facile à réaliser, par contre la transformation inverse : phénol → hydrocarbure, n'a encore jamais reçu de solution satisfaisante, industriellement parlant.

Ce n'est cependant pas faute de recherches entreprises dans le but d'atteindre ce résultat. En particulier les *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, du professeur Franz Fischer (3) contiennent de nombreuses études relatives à ce sujet.

Nous nous contenterons de rappeler les principales des méthodes qui ont été proposées pour réduire le groupement hydroxyle des phénols.

Entre 700 et 800° le phénol et les crésols, quand ils sont maintenus au contact d'un tube de fer étamé et d'une atmosphère d'hydrogène, se transforment pour 66 0/0 en hydrocarbures. Dans les mêmes conditions les phénols des goudrons primaires fournissent 15 0/0 de benzène.

G. Stadnikoff, Gawrilloff et Winogradoff (4) ont proposé d'opérer la réduction des crésols en toluène par action d'un mélange de fer et de charbon, le processus de la réaction pouvant s'exprimer par la formule :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases} + C = C^6H^5\text{-}CH^3 + CO$$

L'hydrogène sulfuré a été utilisé récemment par Fr. Fischer (5) avec quelque succès ; c'est ainsi qu'à la température de 400°, une solution de Na^2S, saturée de H^2S, réduit les crésols ; après 4 à 6 heures de contact le rendement en benzène et toluène atteint 50 0/0.

Par le même procédé les phénols des goudrons primaires, distillant entre 250 et 340°, sont également réduits.

Zoller avait prétendu réduire les phénols en faisant agir du papier d'étain sur ces corps portés à leur point d'ébullition et sous basse

(3) F. Fischer, H. Schrader et Ehrhardt, *Kennt. der Kohle*, 19.., t. 4, p. 373-398.
(4) *Brenn. Chem.*, 1926, t. 7, p. 7.
(5) *Kennt. der Kohle*, 1921, t. 6, p. 154.

pression, conformément à l'équation :

$$2C^6H^5OH + Sn = SnO^2 + 2C^6H^6$$

Un travail récent de F. Fischer a controuvé ce fait (6).

Lorsqu'il y a 4 ans, nous avons commencé à étudier le procédé d'hydrogénation des substances organiques sous haute pression nous avons tout d'abord constaté que le phénol ordinaire et les crésols n'étaient que faiblement, sinon nullement, transformés par l'hydrogène sous pression, même à des températures voisines de 500°.

Cette observation a été confirmée par un travail récent de Fischer et Tropsch (7) lesquels ont soumis les 3 crésols à la berginisation, sous une pression initiale de 95 atm. et à une température de 460°.

Après 400 minutes de réaction, l'*o*-crésol n'a fourni qu'une fraction de 9,1 0/0 d'insoluble dans les alcalis, dont 4,5 0/0 constitués par du toluène. A cette occasion les auteurs font observer que leurs résultats expliquent le très fort pourcentage de produits phénoliques qui subsistent dans les huiles obtenues par le procédé Bergius.

L'action des catalyseurs agissant seuls sur les phénols et autres composés à fonctions hydroxylées, en l'absence d'hydrogène, a déjà fait l'objet de nombreuses études.

Nous rappellerons que Gladstone et Tribe (8) en distillant des aluminates phénoliques, ont préparé les oxydes correspondants (OR^2) et que Sabatier et Mailhe (9), en dirigeant des vapeurs de phénols sur une traînée de thorine, ont préparé aisément les mêmes oxydes résultant de la déshydratation des phénols, et cc, avec des rendements de 50 0/0, mais que dans les essais de ces auteurs il se produisait en même temps une certaine quantité d'oxyde de diphénylène $\left.\begin{matrix}B\\ \|\\ B\end{matrix}\right\rangle O$.

Nous rappellerons également que, de son côté, Ipatiew a signalé que le cyclohexanol, chauffé 8 heures à 350°, en présence d'alumine et d'hydrogène, sous une pression de 40 atmosphères était transformé en tétrahydrobenzol ($D_{20} = 0,802$; P. Eb. = 82-84°) (10), et que de même, l'hexahydrocrésol lui a fourni le méthylcyclohexène, le décahydro-naphtol : l'octahydro-naphtalène ; qu'enfin en opérant sur la quinite $C^6H^{10}(OH)^2$, il l'a déshydratée en dihydrobenzène, mais la production de ce dernier carbure était accompagnée de celle d'une petite quantité de tétrahydrophénol : qu'enfin par introduction de nickel dans son appareil, le même auteur a pu superposer une réaction d'hydrogénation à la réaction de déshydratation et obtenir par exemple, l'isocamphane en partant du bornéol, le fenchane à partir de l'alcool fenchylique, etc. (11).

(6) *Kennt. der Kohle*, t. **6**, p. 157.
(7) *Brenn. Chem.*, 1926, t. **7**, p. 2.
(8) *Chem. Soc.*, 1882, t. **41**, p. 9.
(9) *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 492.
(10) *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 3385.
(11) *D. ch. G.*, t. **45**, 1912, p. 3205.

Eu égard à ces résultats nous avons estimé qu'à la condition d'opérer sous une pression d'hydrogène suffisante, même en l'absence de catalyseur hydrogénant, nous obtiendrions vraisemblablement les hydrocarbures saturés correspondants aux phénols mis en œuvre et, qu'en un mot, nous pourrions réaliser le passage direct de *l'alcool ou du phénol au carbure saturé correspondant*, par fixation directe de l'hydrogène sur la double liaison naissante résultant du départ d'une molécule d'eau en présence d'un catalyseur déshydratant.

Tout au moins dans ses grandes lignes, l'expérience est venue confirmer cette manière de voir, laquelle est conforme, rappelons-le, à l'hypothèse que nous avons émise, relative au mécanisme de l'hydrogénation à haute pression (12).

Mode opératoire et appareillage.

Pour nos études, nous avons utilisé le même appareillage et le mode opératoire qui ont déjà été décrits dans une note precedente (13) à savoir :

Une bombe de 2 litres.

Une quantité de substance traitée : de l'ordre de 250 à 300 gr.

Une pression initiale : en général de l'ordre de 80 kgr./cm².

Enfin une pression maximum : de 250 kgr./cm² environ.

Déshydratation et hydrogénation du phénol.

Nos études ont porté tout d'abord sur le phénol ordinaire : ($C^6H^5.OH$) qui nous était apparu comme représentant l'un des homologues les plus résistants de la série.

Nos principales expériences sont résumées dans le tableau I ci-annexé.

L'examen des résultats consignés dans ce tableau permet de dégager les conclusions suivantes :

1° En l'absence de catalyseur, le phénol n'est transformé que pour une faible part en hydrocarbure, à une température voisine de 470°.

2° Par contre, à la même température, le phénol en présence de thorine, d'alumine et d'autres catalyseurs déshydratants, subit une transformation importante qui, suivant l'activité des catalyseurs utilisés. peut, après 4 heures, atteindre 40 à 50 0/0 de la quantité totale du phénol mis en œuvre.

Cette transformation est conditionnée, pour une bonne part, par l'activité du catalyseur utilisé (degré de polymérisation). C'est ainsi que dans l'expérience n° 8 le fait d'avoir utilisé une alumine très active a fait passer le rendement en hydrocarbure à 45 0/0, alors que ce rendement n'atteignait que 34 0/0 dans l'expérience n° 7, expérience dans laquelle avait été utilisée une alumine plus polymérisée.

3° Dans les opérations conduites à 470° environ, avec l'aide des

(12) *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 389.

(13) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 864.

TABLEAU I.

Hydrogénation des phénols en présence de catalyseurs déshydratants.

Numéros	Pression initiale d'hyd.	Température de réaction	Durée en minutes	Rendement 0/0	Densité du liquide hydrogéné	Rendement en hydrocarbures 0/0	Nature du catalyseur	Observations
	Kg/cm²							
1..............	85	470°	100	83.8	1,040	très faible	néant	Quelques pertes
2..............	90	460-470°	160	96.0	1,037	10.0	—	
3..............	95	460°	110	88.8	1,005	26.0	5 0/0 ThO^2	
4..............	80	440°-450°	90	»	»	sensibl. nul	10 0/0 Al^2O^3	
5..............	82	450°-460°	120	88.0	1,052	faible	5 —	
6..............	85	450°-480°	180	83.2	1,014	29.0	8 —	
7..............	80	480°	240	80.0	1,002	34.0	8 —	
8..............	85	480°	240	75.2	0,983	45.0	8 —	Alumine très active.

catalyseurs d'activité moyenne, il ne se forme que de très faibles quantités de dérivés lourds : Oxyde de phényle et oxyde de diphénylène.

C'est ainsi que dans l'expérience n° 7 la quantité de produit distillant au-dessus de 200° n'atteint seulement que 8 0/0 environ.

Les hydrocarbures légers, obtenus dans différentes opérations effectuées en présence de catalyseurs, ont été réunis et fractionnés. Ils ont fourni les fractions suivantes :

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{18}
72°—79°	39.8	0,846	1,4783
79°—83°	35.4	0,867	1,4930
83°-120°	24.8	0,873	1,4958

De l'examen des valeurs ci-dessus on peut déduire que ces hydrocarbures sont constitués en très grande partie par du benzène. Cependant l'on remarque que la fraction de tête renferme une très petite quantité d'hydrocarbures, de points d'ébullition moins élevés que celui du benzène, ce qui semble dénoter la présenee dans ces produits de tête d'hexane normal, carbure produit par l'ouverture de la chaîne aromatique.

Déshydratation et hydrogénation des crésols.

Nos essais ont porté à la fois sur les 3 crésols et sur le crésol technique, lequel est constitué, comme on le sait, par un mélange des 3 crésols isomères. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau II ci-contre.

De ces chiffres on peut dégager les conclusions suivantes :

1° Des trois Isomères, c'est le dérivé para qui se déshydrate le plus facilement ; par l'emploi d'un catalyseur d'activité moyenne, à 470°, après 4 heures, plus de 50 0/0 du crésol est transformé en hydrocarbure. Quant à la vitesse de transformation des 2 autres crésols elle est moindre que celle de l'isomère para et assez voisine de celle du phénol.

2° Le crésol technique, en l'absence de catalyseur, ne subit qu'une très faible transformation tandis qu'en présence d'alumine, possédant une activité moyenne, on transforme à 470-480° 40 0/0 environ de ce crésol en hydrocarbure.

Les carbures obtenus au cours de ces diverses opérations ont été fractionnés. Voici les résultats obtenus :

Crésol technique.

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{18}
< 80°	2.0	0,821	»
80-100	53.0	0,855	1,4840
100-120	15.7	0,865	1,4928

Ortho-crésol.

80-100	60.0	0,855	»
100-120	40.0	0,874	»

TABLEAU II.

Numéros	Pression initiale d'hyd.	Température de réaction	Durée en minutes	Rendement 0/0	Densité du liquide hydrogéné	Rendement en hydrocarbures 0/0	Nature du catalyseur	Observations
				Crésol technique.				
1.............	75	450–460°	120	91.2	1,014	7.0	néant	
2.............	80	450–460	100	81.0	1,004	18.6	5 0/0 Al^2O^3	
3.............	90	440–450	100	84.0	1,019	13.5	5 0/0 ThO^2	
4.............	80	480°	240	81.6	0,988	35.0	5 0/0 Al^2O^3	
				Ortho-crésol pur.				
5.............	80	470	240	83.5	0,996	32.0	5 0/0 Al^2O^3	
				Métha-crésol pur.				
6.............	80	470	240	84.0	0,990	30.5	5 0/0 Al^2O^3	
				Para-crésol pur.				
7.............	80	470	240	72.0	0,972	44.3	5 0/0 Al^2O^3	Le rendement a été abaissé par suite de pertes accidentelles.

Méta-crésol.

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{17}
80-100	57.0	0,857	»
100-120	43.0	0,871	»

Para-crésol.

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{17}
75-100	59.0	0,860	»
100-120	41.0	0,871	»

Les hydrocarbures obtenus sont constitués par des mélanges de benzène et de toluène, mélangés à de très petites quantités d'hydrocarbures plus légers, vraisemblablement des hydrocarbures aliphatiques. Le benzène et le toluène existent dans ces mélanges en proportions sensiblement égales. De l'ensemble des résultats on peut conclure que, pendant la déshydratation, le groupement CH^3 de la molécule benzénique est en partie éliminé.

Gaz.

Les gaz provenant de l'hydrogénation soit du phénol, soit des crésols, sont en général encore très riches en hydrogène ; cependant ils renferment toujours une certaine proportion de méthane et parfois même d'hydrocarbures saturés supérieurs. Toutes choses égales, les crésols fournissent une plus grande quantité de carbures que le phénol, résultat qui est en relation avec le détachement des groupements méthyle dans les molécules des méthyl-phénols. Cette constatation prouve que la déshydratation et l'hydrogénation subséquente sont toujours accompagnées d'une ouverture de la chaîne, avec rupture d'un certain nombre de chaînons de carbone.

Déshydratation et hydrogénation du cyclohexanol.

A une température de 460-470° le cyclohexanol se transforme aisément, en présence d'alumine, en hydrocarbures légers. Après 2 heures d'action près de 90 0/0 du produit initial est converti en carbures, et ce, sans formation de composés lourds. Ces carbures soumis à la rectification ont fourni les fractions suivantes :

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{17}
< 70°	21.0	0,748	1,4167
70-75	24.0	0,762	1,4230
75-80	15.0	0,767	1,4253
80-90	20.0	0,782	1,4261

Toutes les fractions obtenues sont insolubles dans l'acide sulfurique. Les deux dernières fractions possèdent un indice d'iode (déterminé par la méthode de Hanus) voisin de 10, c'est-à-dire très faible, ce qui exclut la présence de quantités appréciables de cyclo-hexène (P. E. $=83°,5$, $D_{15}=0,8102$, $n_D^{20}=1,4450$).

Les hydrocarbures obtenus sont principalement constitués par du cyclohexane (P. E. $=81°$, $D_{15}=0,7843$, $n_D^{20}=1,4266$), mélangé à une certaine quantité d'hexane normal ; P. E. $=71°,5$, $D_{15}=0,663$.

Ces résultats prouvent qu'en présence d'un catalyseur déshydratant et d'hydrogène sous forte pression le cyclohexanol est aisément déshydraté et hydrogéné, mais que cependant le phénomène se complique du fait de l'ouverture de la chaîne cyclique, donnant lieu à la production de carbures aliphatiques.

Nous avons tenu à réitérer également l'expérience d'Ipatiew, en effectuant la déshydratation du cyclohexanol, non plus vers 470°, mais à 350° et sous une pression initiale d'hydrogène n'atteignant que 40 kgr./cm².

En opérant en présence de 10 0/0 d'alumine active et après une durée d'action de 8 heures, nous avons obtenu, avec un rendement de 80 0/0, un liquide de densité de 0,827 à 18° lequel, par rectification, a fourni les fractions principales suivantes :

P. E.	0/0	D_{18}	N_D^{18}
79–81°	36.5	0,797	1,4383
81—84	33.0	0,800	1,4396
225–235	15.0	0,900	»

L'indice d'iode, déterminé par la méthode de Hanus, a fourni pour les deux premières fractions, les valeurs suivantes :

Fraction	79–81°	Indice d'iode	17.3
—	81-84	—	20.4

D'où l'on déduit que ces fractions sont constituées par des mélanges de cyclohexane et de cyclohexène, riches en cyclohexène, c'est-à-dire qu'au cours de l'opération conduite suivant les indications d'Ipatiew il s'est produit simultanément une déshydratation simple et une hydrogénation partielle.

Les résultats obtenus sont conditionnés d'ailleurs, non seulement par la pression de l'hydrogène, mais également par l'activité du catalyseur.

L'alumine et autres oxydes de mêmes propriétés ne sont point les seuls catalyseurs agissant de la sorte, les catalyseurs déshydratants du type chlorure de zinc se comportent de manière analogue.

Déshydratation et hydrogénation du naphtol.

Le naphtol soumis pendant 4 heures, à l'action d'une température de 470-480°, en présence d'alumine (5 à 8 0/0) et d'hydrogène, sous une pression initiale de 80 kgr. se transforme également pour 1/3 de son poids en un liquide ($D_{18} = 0,982$), constitué par un mélange de carbures benzéniques et d'hydronaphtaline avec production d'un résidu solide fondant à 61°, qui n'est autre qu'un mélange de naphtaline et d'hydronaphtaline dans lequel se retrouvent seulement quelques centièmes du naphtol non transformé.

Nous sommes donc fondés à conclure de ces essais que, dans les conditions suivant lesquelles nous avons opéré, le naphtol se déshydrate aisément, en fournissant de la naphtaline, et qu'en même temps celle-ci subit une transformation en benzol par suite de l'ouverture d'un de ses noyaux, tandis qu'une hydrogénation concomitante transforme une autre partie de cette naphtaline en hydronaphtaline.

Déshydratation et hydrogénation des phénols complexes et des goudrons phénoliques de basse température.

Nos essais ont également porté sur le traitement des goudrons de lignites riches en dérivés phénoliques, ainsi que sur les goudrons obtenus par distillation de la houille à basse température. On sait que ces derniers goudrons sont constitués, non par des phénols proprement dits, mais par des hydrophénols, représentant par conséquent les intermédiaires entre les phénols et les cyclo-hexanols.

Nous ne pouvons entrer ici dans le détail de ces essais qui feront l'objet d'une autre publication, mais nous signalerons cependant que les résultats que nous avons obtenus sont analogues à ceux qui sont relatés ci-dessus à partir des corps purs dont nous avons parlé.

Mécanisme de l'hydrogénation.

Dans le but de rechercher et de préciser quel est, dans notre mode opératoire, le mécanisme de l'hydrogénation, nous avons dans des conditions analogues à celles de l'expérience n° 8 et ne différant de celles de l'expérience n° 2 que par la durée de réaction. fait agir l'alumine sur le phénol, non point en présence d'hydrogène, mais sous pression d'azote. (Pression initiale : 80 kgr./cm^2).

Après réaction nous avons retiré de l'appareil un liquide noirâtre, assez visqueux $D_{18} = 1,084$, qui soumis à la distillation n'a fourni seulement que 5 0/0 d'une fraction légère, présentant une densité relativement élevée (0,925) et ne renfermant seulement que 80 0/0 de carbures légers au maximum, au surplus après distillation du phénol non transformé il est demeuré dans le ballon distillatoire 15,50 0/0 d'un résidu lourd, non distillable à 270°.

Les résultats fournis par cette expérience, rapprochés de ceux correspondants aux essais n° 7 et 8 (tableau I), sont, à notre avis tout à fait concluants. Ils nous prouvent que, par action d'un catalyseur déshydratant, le phénol, tout au moins, en phase liquide, subit bien une déshydratation, mais qu'en l'absence d'hydrogène, les résidus incomplets qui prennent ainsi naissance, au cours de cette déshydratation se soudent à eux-mêmes pour fournir des composés lourds. Tandis que si au contraire on opère la déshydratation en présence d'H sous une pression suffisante, cet H se fixe sur les molécules naissantes en donnant du benzène. En l'absence de catalyseur, le phénomène de déshydratation, par action de la chaleur seule, est fort lent et l'on n'obtient des hydrocarbures qu'avec de très faibles rendements. D'où nous pouvons conclure que sous l'action combinée de la chaleur, d'un catalyseur déshydratant et d'hydrogène sous pression, les phénols et composés analogues possédant dans leur molécule une fonction hydroxylée, subissent à la fois une déshydratation et une hydrogénation. Par l'action simultanée de ces trois facteurs, on réalise donc le passage direct du phénol et d'une façon plus générale, de la molécule hydroxylée au carbure saturé correspondant.

Le mécanisme de la réaction est parfaitement explicité par les considérations que nous avons précédemment développées et il permet de prévoir la généralité de son emploi.

N° 133. — Isomérie stérique dans la série des α-glycols trisubstitués (phényldialcoylglycols et alcoylhydrobenzoïnes); par M. M. TIFFENEAU et Mlle Jeanne LÉVY.

(6.7.1927.)

La présence de deux carbones asymétriques dans les composés organiques entraîne pour ceux-ci l'existence de deux isomères stériques qui, dans le cas le plus général, sont l'un et l'autre dédoublables en antipodes optiques :

$$\begin{array}{ccc} X^1 & & X^3 \\ | & & | \\ R\text{-}C & - & C\text{-}R' \\ | & & | \\ X^2 & & X^4 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} X^1 & & X^4 \\ | & & | \\ R\text{-}C & - & C\text{-}R' \\ | & & | \\ X^2 & & X^3 \end{array}$$

C'est seulement lorsque, dans ces formules, $R = R'$ $X^1 = X^3$ et $X^2 = X$, qu'un seul des isomères est susceptible d'être dédoublable, l'autre présentant un plan de symétrie qui le rend inactif.

$$\begin{array}{ccc} X^1 & & X^1 \\ & & | \\ R\text{-}C & - & C\text{-}R \\ & & | \\ X^2 & & X^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} X^1 & & X^2 \\ | & & | \\ R\text{-}C & - & C\text{-}R \\ | & & | \\ X^2 & & X^1 \end{array}$$

Isomère indédoublable. Isomère dédoublable.

Jusqu'à présent les plus connues parmi les substances susceptibles d'une telle isomérie sont des composés possédant deux fonctions alcooliques contiguës, tels que R.CHOH.CHOH.R' dans lesquels R et R' sont constitués par des radicaux cycliques ou acycliques, ou encore par des groupes carboxylés. Mais cette isomérie existe également pour n'importe quelle substitution; elle a été observée en effet avec les substituants les plus divers, notamment lorsque X est représenté soit par un halogène (Cl ou Br), soit par un groupe aminé, soit encore par des radicaux carbonés ou à la fois par l'un et l'autre de ces substituants.

Certains alcaloïdes naturels rentrent dans cette catégorie; c'est ainsi que l'alcaloïde de l'*Ephedra* $C^6H^5.CHOH.CH(NHCH^3).CH^3$ existe sous deux formes isomères, l'éphédrine et la pseudo-éphédrine, dont chacune est dédoublable en antipodes optiques.

Le plus souvent, dans les réactions qui leur donnent naissance, ces isomères s'obtiennent mélangés en proportions variables. Mais, dans certains cas, on peut obtenir à volonté l'un ou l'autre isomère. C'est ainsi qu'avec les composés éthyléniques présentant l'isomérie cis et trans, on peut, en fixant deux OH sur la double liaison éthylénique de chaque isomère, obtenir à l'état pur les glycols isomères correspondants.

C'est ainsi également qu'en réduisant par des agents différents la méthylamino-2-propiophénone $C^6H^5.CO.CH(NH.CH^3).CH^3$, on obtient tantôt l'éphédrine, tantôt la pseudo-éphédrine.

Or, dans toutes ces réactions, le squelette carboné est déjà existant dans les composés qui servent de point de départ et l'isomérie

dépend soit de la forme initiale (isomérie éthyléniqne), soit de la nature du réactif.

Nous avons découvert une nouvelle série d'isomères analogues dans le groupe des glycols trisubstitués de formule générale R.CHOH.C(OH)R'R", glycols qu'on obtient assez facilement par action des dérivés organomagnésiens R"MgX sur les cétones-alcools R.CHOH.CO.R'. Toutefois, tandis que l'on aurait pu supposer que le glycol formé est toujours le même, quel que soit le mode d'introductiou des radicaux R' et R" :

$$\text{R-CHOH-CO-R}' \xrightarrow{\text{R}''\text{MgX}} \text{R-CHOH-C(OH)R}'\text{R}'' \xleftarrow{\text{R}'\text{MgX}} \text{R-CHOH-CO-R}''$$

on constate qu'à chacun de ces modes réactionnels correspond un produit différent, c'est-à-dire l'un des deux isomères prévus par la théorie.

C'est ainsi qu'avec la benzoïne et le bromure de magnésium éthyle, on obtient l'éthylhydrobenzoïne bien connue fusible à 117° :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^6H^5\text{-CHOH-CO-}C^6H^5} \xrightarrow{C^2H^5MgBr} \underset{\text{Ethylhydrobenzoïne F. 117°.}}{C^6H^5\text{-CHOH-C(OH)(}C^6H^5\text{)(}C^2H^5\text{)}}$$

tandis qu'avec le phényl-propionylcarbinol et le bromure de magnésium phényle, on obtient une nouvelle éthylhydrobenzoïne fusible à 105° :

$$\underset{\text{Phénylpropionylcarbinol.}}{C^6H^5\text{-CHOH-CO-}CH^2\text{-}CH^3} \xrightarrow{C^6H^5MgBr} \underset{\text{Ethylhydrobenzoïne F. 105°.}}{C^6H^5\text{-CHOH-C(OH)(}C^2H^5\text{)}C^6H^5}$$

Lorsque, comme dans les deux cas ci-dessus, les cétones-alcools employées sont des racémiques, les deux glycols obtenus sont eux-mêmes des racémiques ; mais l'on conçoit qu'en opérant avec chacun des isomères optiques des deux cétones-alcools optiquement actives, on obtiendrait les 4 glycols actifs correspondants.

Pour vérifier le caractère général de ces réactions, nous les avons appliquées à de nombreux cas aussi bien avec des radicaux cycliques (1) qu'acycliques (2). Ces résultats ont toujours été constants : chacune des deux réactions conduit à un isomère distinct, non seulement par son point de fusion, mais aussi par celui du dérivé acétonique ou des éthers-sels correspondants.

Les résultats acquis jusqu'à présent dans l'étude des neuf cas étudiés dans ce mémoire montrent que, même pour deux radicaux de capacité affinitaire très voisine, comme C^2H^5 et C^4H^9, il y a une ordonnance différente dans l'addition de ces radicaux, sans qu'on puisse savoir jusqu'à présent quelle est cette ordonnance pour chacun des radicaux considérés.

On est donc amené à conclure que dans les composés cétoniques possédant un carbone asymétrique, la réactivité de l'oxygène cétonique n'est pas symétrique.

On sait qu'il n'eu est pas ainsi pour les autres composés céto-

(1) M. TIFFENEAU et J. LÉVY, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, t. **178**, p. 1724.
(2) P. NICOLLE, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. **38**, p. 122.

niques, c'est-à-dire pour ceux qui ne possèdent pas, dans leur molécule, d'atome de carbone asymétrique. Pour tous ces composés quelle que soit la nature des deux groupes substituants R et R', on constate que, par exemple dans l'action des organomagnésiens, on obtient le dérivé racémique à fonction alcool tertiaire, c'est-à-dire une égale proportion d'isomères droit et gauche.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!\!<\!\!\begin{matrix}\\ O\\ \end{matrix} \xrightarrow{R''MgX} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} R'' \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ R'' \end{matrix}$$

Il y a dans ce cas, rupture symétrique de chacune des liaisons de l'atome d'oxygène cétonique. Au contraire, dans les composés cétoniques possédant dans leur molécule un carbone asymétrique, la rupture n'intéresse qu'une seule des liaisons de l'atome d'oxygène puisqu'on n'obtient qu'un seul des deux isomères possibles ; cet isomère est d'ailleurs lui-même un racémique, ce qui implique que cette rupture a lieu dans deux sens différents pour chacun des isomères optiques du produit cétonique initial.

Dans le cas de l'éthylhydrobenzoïne, rapporté ci-dessus, on peut schématiser la réaction comme suit :

(I) $C^6H^5-C(H)(OH)-C(=O)-C^6H^5 \xrightarrow{C^2H^5MgBr} C^6H^5-C(H)(OH)-C(OH)(C^2H^5)-C^6H^5$

d-Benzoïne. — *d* ou *l*-Ethylhydrobenzoïne (β).

(II) $C^6H^5-C(OH)(H)-C(=O)-C^6H^5 \xrightarrow{C^2H^5MgBr} C^6H^5-C(OH)(H)-C(C^2H^5)(OH)-C^6H^5$

l-Benzoïne. — *l* ou *d*-Ethylhydrobenzoïne (β).

On s'explique bien, d'après ce schéma, comment la benzoïne peut donner par action du bromure de magnésium éthyle la (*d* + *l*) éthylhydrobenzoïne β fusible à 117°.

De même, pour expliquer que le diphénylpropionylcarbinol fournit la (*d* + *l*) éthylhydrobenzoïne α fusible à 105°, on est conduit à adopter les schémas ci-dessous :

(III) $C^6H^5-C(H)(OH)-C(=O)-C^2H^5 \xrightarrow{C^6H^5MgBr} C^6H^5-C(H)(OH)-C(C^6H^5)(OH)-C^2H^5$

d-Phenylpropionylcarbinol. — *d* ou *l*-Ethylhydrobenzoïne (α).

$$\text{(IV)}\quad C^6H^5\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{—}\underset{\cdots}{C}\text{—}\underset{O}{|}\text{—}C^2H^5 \xrightarrow{C^6H^5MgBr} C^6H^5\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{—}\underset{C^6H^5}{\overset{OH}{C}}\text{-}C^2H^5$$

l-Phénylpropionylcarbinol. *l* ou *d*-Ethylhydrobenzoïne (α).

Ainsi, avec les cétones-alcools formulées dans les schémas I et II et dont le carbone asymétrique présente la même disposition dans l'espace, il y a bien, comme nous l'avons exposé ci-dessus, rupture de l'atome d'oxygène dans un seul des deux sens possibles, mais ce sens n'est pas le même pour chacun des deux produits envisagés.

Quant à savoir dans chaque cas quel est ce sens, il n'est pas encore possible d'en décider actuellement. C'est seulement par l'étude des cétones-alcools optiquement actifs conduisant à des glycols tels que $C^6H^5(R).C(OH).C(OH)(R)C^6H^5$ dont l'un des isomères est un inactif, qu'il sera possible de préciser ces diverses relations.

C'est ainsi qu'en partant de l'un des isomères droit ou gauche des deux cétones-alcools ci-dessous :

$$C^6H^5\text{-}\underset{CH^3}{C}(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 \qquad C^6H^5\text{-}\underset{CH^3}{C}(OH)\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

et en les soumettant respectivement à l'action de C^6H^5MgBr et CH^3MgI on obtiendra, dans un cas, un glycol actif et, dans l'autre, un glycol inactif :

$$C^6H^5\text{-}\underset{CH^3}{\overset{OH}{C}}\text{—}\underset{OH}{\overset{CH^3}{C}}\text{-}C^6H^5 \qquad C^6H^5\text{-}\underset{CH^3}{\overset{OH}{C}}\text{—}\underset{CH^3}{\overset{OH}{C}}\text{-}C^6H^5$$

Glycol actif (trans). Glycol inactif (cis).

Alors seulement il sera possible de préciser avec certitude l'influence exercée par chacun des radicaux ou par l'ordre d'introduction de ces radicaux sur la disposition des oxhydryles dans la molécule des glycols isomères stériques. Ce travail qui comporte la préparation préalable des cétones-alcools optiquement actives est actuellement en cours d'exécution ; il n'est pas encore assez avancé pour que nous puissions formuler dès maintenant des conclusions quelconques.

Toutefois, nous nous sommes efforcés parallèlement d'aborder le même problème par des voies plus faciles, mais à la vérité beaucoup moins sûres.

Nous avons notamment essayé de fixer quelles sont parmi les deux méthylhydrobenzoïnes fusibles l'une à 95°, l'autre à 105°, celles auxquelles il convient d'attribuer les configurations cis et trans.

A cet effet, nous avons préparé, à partir du méthylstilbène fusible

à 83° et considéré comme un dérivé trans, l'oxyde d'éthylène correspondant par l'action de l'acide perbenzoïque. Cet oxyde, qui est bien cristallisé et fond à 46°, doit vraisemblablement être considéré, ainsi que son générateur, comme un dérivé trans. Or, soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, cet oxyde a fourni le glycol fusible à 95°. Nous pensons donc que ce glycol doit être considéré comme la méthylhydrobenzoïne trans alors que son isomère fusible à 105° serait le dérivé cis.

Il en résulte que, tout au moins pour ce qui concerne les alcoylhydrobenzoïnes, les dérivés trans se formeraient dans l'action des organomagnésiens cycliques sur les cétones-alcools Ar.CHOH.CO.R tandis que pour les dérivés cis, c'est l'action des organomagnésiens acycliques sur les cétones-alcools Ar.CHOH.CO.Ar qui leur donnerait naissance.

Une autre voie suivie par nous a consisté dans l'action des organomagnésiens $IMgCH^3$ et $BrMgC^6H^5$ sur les α-dicétones, à savoir respectivement le benzile et le diacétyle, réaction qui conduit à deux glycols isomères stériques (3).

Dans le premier cas nous avons obtenu un glycol fusible à 84° et dans le second cas, un glycol isomère fusible à 122° qui n'est autre que la pinacoue provenant de la réduction de l'acétophénoue.

Si les conclusions formulées plus haut sont exactes, l'isomère fusible à 87° serait un cis et celui fondant à 122° un trans.

Ainsi la pinacone de l'acétophéuone serait un dérivé trans alors qu'on aurait pu supposer qu'une réaction de doublement dut conduire plutôt à un cis :

$$2\,C^6H^5\text{-}\underset{\large CH^3}{\overset{\large OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-} \longrightarrow C^6H^5\text{-}\underset{\large CH^3}{\overset{\large OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{—}\underset{\large CH^3}{\overset{\large OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}C^6H^5$$

Ces conclusions ne peuvent donc être considérées que comme provisoires et nous devons attendre les résultats que fournira l'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones-alcools optiquement actives.

A côté des conséquences théoriques d'ordre général, il en est d'autres formulées ci-dessus qui sont susceptibles de présenter un certain intérêt.

C'est ainsi que Fischer et Taube (4) en faisant agir le bromure de magnésium phényle sur le méthylglyoxal ont obtenu la méthylhydrobenzoïne fusible à 104°. Comme cet isomère est celui qui se forme dans l'action de CH^3MgI sur la benzoïne, on peut en conclure que dans la réaction de Fischer et Taube, l'action du réactif a porté d'abord sur la fonction cétone pour donner $C^6H^5(CH^3)$.C(OMgBr)-CHO. lequel a réagi ensuite avec la deuxième molécule d'organomagnésien. Si la réaction avait porté d'abord sur la fonction aldé-

(3) Cette production de 2 glycols différents montre que dans l'action des organomagnésiens sur les dicétones, le réactif n'agit pas simultanément sur les deux fonctions cétoniques.

(4) Fischer et Taube, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 855.

hydique, il se serait formé le complexe $CH^3.CO.CH(OMgBr)C^6H^5$ et par action ultérieure de C^6H^5MgBr, on aurait obtenu l'isomère fusible à 98°.

Nous avons laissé de côté dans ce mémoire tout ce qui concerne l'action des agents déshydratants sur les onze paires de glycols isomères que nous avons préparés (5). Cette étude fera l'objet d'un mémoire spécial; nous pouvons cependant signaler ici que dans les divers cas examinés, chaque paire de glycols isomères conduit au même produit de déshydratation dans des conditions opératoires et avec des rendements sensiblement identiques.

Partie expérimentale.

I. Phényldialcoylglycols.

Dans ce groupe, nous avons réuni les divers glycols du type $C^6H^5.CHOH.C(OH)RR'$ obtenus en introduisant successivement deux radicaux alcoyles dans le groupe $C^6H^5.CHOH.CO$. Cette introduction s'effectue en deux réactions successives: dans une première, on fait agir le magnésien RMgX sur l'amide $C^6H^5.CHOH.CO.NH^2$ en suivant les indications données dans un mémoire antérieur (6); dans une deuxième, on fait agir le magnésien R'MgX sur l'alcool-cétone ainsi préparée. Pour distinguer les deux isomères, nous avons arbitrairement désigné par la lettre α ceux dans lesquels le radical fixé initialement R possède un nombre d'atomes de carbone moindre que le radical R' introduit dans la seconde réaction, et par la lettre β ceux dans lesquels le nombre d'atomes de carbone du radical R est plus grand que celui de R'.

1. — *Phénylméthyléthylglycol.*

Syn. : phényl-1-méthyl-2-butanediol-1.2.

C^6H^5–CHOH-C(OH)(CH^3)CH^2–CH^3

Isomère α. Ce produit a déjà été obtenu (4) par action du bromure de Mg éthyle sur le phénylacétylcarbinol. Il fond à 83-84°.

Isomère β. On prépare ce glycol en faisant réagir 5 molécules d'iodure de Mg méthyle sur le phénylpropionylcarbinol C^6H^5.CHOH.CO.C^2H^5 (7). Le complexe est décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Le produit, isolé par épuisement à l'éther, cristallise par refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ou encore de benzène et d'éther de pétrole, ce glycol fond à 73-74°. Il est très solnble dans l'alcool et dans le benzène.

Combustion. — Subst., 0gr,130; H^2O, 0,03342; CO^2, 0,341; H 0/0, 8,49; C 0/0, 71,53. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O^2$: C 0/0, 73,33; H 0/0, 8,88.

(5) Pour quelques-uns de ces glycols, cette étude avait déjà été faite mais sur l'un seulement des deux isomères.

(6) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1923, t. 33, p. 759.

(7) M. Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1247.

Déshydratation. — Ces deux glycols traités par l'acide sulfnrique concentré fournissent la même phényl-3-pentanone-2 $C^6H^5(C^2H^5)$ $CH.CO.CH^3$, dont la semicarbone fond à 189° (8).

2. — *Phénylméthylisopropylglycol.*

Syn. : phényl-diméthyl-3.4-butanediol-1.2.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH)\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CH^3$$

Isomère α. On ajoute peu à peu 4gr,5 de phénylacétylcarbinol à une solution éthérée de bromure de Mg isopropyle préparée avec 4 gr. de magnésium et 20 gr. de bromure d'isopropyle. Après décomposition du complexe, on isole un glycol qui, après deux cristallisations dans l'éther de pétrole, fond à 98-99°.

Isomère β. On fait réagir 1 molécule de phénylisobutyrylcarbinol $C^6H^5.CHOH.CO.CH(CH^3)^2$ sur 5 molécules d'iodure de Mg méthyle. Le complexe est décomposé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Le glycol isolé est recristallisé dans le benzène ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole ; il fond alors à 121-125°.

3. — *Phényléthylpropylglycol.*

Syn. : phéuyl-1-éthyl-2-pentanediol-i.2.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Isomère α. Ce composé s'obtient en faisant agir le bromure de Mg propyle sur le phénylpropionylcarbinol (1 molécule). On isole après décomposition du complexe un glycol que l'on purifie par cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole et qui est alors fusible à 94-95°.

Isomère β. On fait réagir une molécule de phénylbutyrylcarbinol sur 4 molécules de bromure de Mg éthyle. Le glycol, purifié comme son isomère. fond vers 99-100°.

4. — *Phényléthylisopropylglycol.*

Syn. : phényl-1-méthyl-3-éthyl-2-butanediol-1.2.

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^2H^5)\text{-}CH(CH^3)^2$$

Isomère α. — On obtient ce glycol par action du bromure de Mg isopropyle (5 molécules) sur le phénylpropionylearbinol (1 molécule). Purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à 75°.

Isomère β. On fait réagir le bromure de Mg éthyle (5 molécules) sur le phénylisobutyrylcarbinol (1 molécule). Le glycol purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole fond à 113°.

(8) M. Tiffeneau, *Ann. Phys. Chim.* (8), t. 10, p. 364.

5. — *Phényléthyl-4-butylglycol.*

Syn. : phényl-1-éthyl-2-hexanediol-1.2.

C^6H^5-CHOH-C(OH)(C^2H^5)-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3

Isomère α.

Préparation. — On fait réagir 4 molécules de bromure de Mg butyle sur le phénylpropionylcarbinol C^6H^5.CHOH.CO.C^2H^5. Après avoir décomposé le complexe magnésien à la manière habituelle, on isole un produit qui cristallise dans l'éther de pétrole en fines aiguilles fusibles à 88-89°.

Dérivé acétonique. On remplit un ballon de gaz chlorhydrique bien sec, puis on fait tomber goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome une quantité d'acétone égale à cent fois le poids d'acide que peut contenir le récipient. Le gaz chlorhydrique se dissout dans l'acétone. On verse ensuite peu à peu par l'ampoule à brome le glycol dissous dans l'acétone. On emploie environ 1 molécule de glycol pour 80 molécules d'acétone acidifiée. Puis, on ajoute au mélange la quantité de sulfate de soude nécessaire pour absorber l'eau éliminée dans la réaction ; on laisse le tout en contact 24 heures. On neutralise le mélange par un courant de gaz ammoniac. Le chlorure d'ammonium et le sulfate de soude formés sont séparés par essorage. Puis, le résidu est entraîné à la vapeur. Le dérivé acétonique du phényléthylbutylglycol est très facilement entraînable. Les eaux d'entraînement sont épuisées à l'éther. Le résidu est distillé dans le vide et bout régulièrement à 155-158° sous 25 mm. Sa densité à 0° est 0,999. Ce composé ne cristallise pas même si on le refroidit énergiquement.

Hydrolyse du dérivé acétonique. Le composé laissé en contact à la température du laboratoire avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique dilué à 50 0/0 régénère le glycol initial qui cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de benzène et fond à 89-90°.

Isomère β.

Préparation. On ajoute 8 gr. de phényl-1-hexanol-1-one 2 C^6H^5-CHOH.CO.C^4H^9 (1 molécule) à une solution éthérée de bromure de Mg éthyle préparée avec 6 gr. de magnésium et 27 gr. de bromure d'éthyle (5 mol.). On décompose par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. Le produit isolé par épuisement à l'éther cristallise rapidement. Recristallisé dans l'éther de pétrole puis dans l'alcool, ce glycol fond à 81-81°,5.

Dérivé acétonique. Le dérivé acétonique de l'isomère β est préparé comme celui de l'isomère α. Il est liquide et bout à 170-173° sous 30 mm.; sa densité à 0° est 0,992.

Hydrolyse du dérivé acétonique. Ce composé semble régénérer le glycol initial moins facilement que le dérivé décrit ci-dessus. Il a été nécessaire d'employer un acide un peu plus concentré que précédemment pour obtenir, après 48 heures de contact, l'hydrolyse complète. Le glycol régénéré est fusible à 81-81°,5, c'est-à-dire exactement au même point que le glycol initial.

6. — *Phényléthylisobutylglycol.*

Syn. : phényl-1-méthyl-4-éthyl-2-pentanediol-1.2.

$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2$

Isomère α. On fait réagir 3 molécules de bromure de magnésium sobutyle sur le phénylpropionylcarbinol $C^6H^5.CHOH.CO.C^2H^5$ 1 molécule). Après avoir décomposé le complexe magnésien par la ;lace et SO^4H^2 à 25 0/0, on isole un produit qui cristallise dans un nélange de benzène et d'éther de pétrole en petites aiguilles fusibles ı 85-86°.

Isomère β. Ce dérivé est obtenu en faisant tomber 1 molécule de ›hénylisohexanol-1-one-2. $C^6H^5CHOH.CO.C^4H^9$ (iso) en solution ·thérée dans une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle 5 molécules), Après décomposition du complexe magnésien, on sole un produit qui cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 90-91°.

7. — *Phénylpropylbutylglycol.*

Syn. : phényl-1-propyl-2-hexanediol-1.2.

$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^3H^7)C^4H^9$

Isomère α. On fait agir 4 molécules de bromure de magnésium butyle sur le phénylbutyrylcarbinol $C^6H^5.CHOH.CO.C^3H^7$ (1 molécule). On décompose par la glace et l'acide sulfurique à 20 0/0. On isole un produit solide qui, après cristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole fond à 115°.

Isomère β. On fait tomber peu à peu 1 molécule de *n*-valérylcarbinol dans 4 molécules de bromure de magnésium-propyle. Après décomposition du complexe, on obtient un produit qui cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 91-92°.

8. — *Phénylisopropylbutylglycol.*

Syn. : phényl-1-butyl-2-méthyl-3-butanediol-1.2.

$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}C(OH)(C^4H^9)\text{-}CH\text{-}(CH^3)^2$

Isomère α. Ce produit est obtenu en ajoutant peu à peu à 4 molécules de bromure de magnésium butyle une molécule de phénylisopropylcarbinol. On obtient après décomposition du complexe, un produit qui cristallise lentement et qui est fusible à 90°.

Isomère β. On fait réagir 4 molécules de bromure de magnésium isopropyle sur une molécule de phénylbutylcarbinol. Après décomposition du complexe le produit obtenu est entraîné à la vapeur pour le séparer des impuretés. Les eaux entraînées qui contiennent le glycol sont épuisées à l'éther et après évaporation de l'éther, le glycol cristallise lentement; après cristallisation dans l'éther de pétrole, il fond à 75-76°.

9. — *Phénylpropylbenzylglycol.*

Syn. : phényl-1-benzyl-2-pentanediol-1.2.

C^6H^5–CHOH–C(OH)-($CH^2C^6H^5$)–CH^2–CH^2–CH^3

Isomère α. On obtient ce dérivé en faisant réagir le chlorure de Mg benzyle (5 molécules) sur le phénylbutyrylcarbinol. On décompose le complexe magnésien à la façon habituelle et on isole un glycol qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 115-116°.

Isomère β. Ce composé est préparé par action du bromure de Mg propyle (1 mol.) sur le diphényl-1.5-acétylcarbinol C^6H^5.CHOH.CO.CH^2.C^6H^5. Le composé obtenu après décomposition du complexe est un dérivé huileux et visqueux qui ne cristallise pas. Ce composé est cependant l'isomère du glycol précédent. En effet, la déshydratation par l'acide sulfurique concentré de ce glycol conduit comme pour son isomère cristallisé, à la diphényl-1.2-hexanone-3 $C^6H^5CH^2(C^6H^5)$CH.CO.C^3H^7 (semicarbazone F. 184° par transposition semipinacolique (9).

II. Alcoylhydrobenzoïnes.

Dans ce groupe nous avons étudié deux dérivés mono-alcoylés la méthyl- et l'éthylhydrobenzoïne, et un seul dérivé dialcoylé, la diméthylhydrobenzoïne. Nous avons arbitrairement désigné par la lettre α ceux de ces dérivés dans lesquels l'introduction du phényle a été effectuée au cours de la dernière réaction. Tous ces dérivés sont, parmi les deux séries d'isomères, ceux dont le point de fusion est le plus bas. Nous les supposons être des isomères trans. De même, nous avons désigné par la lettre β les glycols dont le radical alcoylé est introduit en dernier lieu. Leur point de fusion est le plus élevé et nous pensons que ce sont des isomères cis.

1. — *Méthylhydrobenzoïne.*

Syn. : Diphényl-1.2-propanediol-1.2.

C^6H^5–CHOH–C(OH)(CH^3)C^6H^5

Isomère α.

a) *Obtention par action de C^6H^5MgBr sur le phénylacétylcarbinol.* On fait agir 5 molécules de bromure de Mg phényle sur le phénylacétylcarbinol. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, le glycol formé fond à 94–95°.

b) *Obtention par hydratation de l'oxyde de méthylstilbène.* On chauffe pendant 3 heures à reflux 4 gr. d'oxyde de méthylstilbène (10) fusible à 45-46° et préparé par action de l'acide perben-

(9) L'étude cette cétone ainsi que celle de la déshydratation des divers glycols décrits ici feront l'objet d'un autre mémoire.

(10) La description détaillée de ce produit ainsi que l'étude de sa isomérisation seront faites dans un autre mémoire.

toïque sur le méthylstilbène cristallisé, avec 100 cc. d'eau contenant 3 à 4 gouttes d'acide sulfurique dilué. On entraîne ensuite le produit à la vapeur pour séparer l'oxyde n'ayant pas réagi ainsi que les produits qui ont pu se former par action de l'acide dilué, sur le glycol. La partie non entraînée est isolée. Elle cristallise dans l'alcool et donne des aiguilles fusibles à 94-96° qui sont identiques au produit décrit ci-dessus.

Isomère β.

Ce dérivé a déjà été préparé (11) par action de l'iodure de Mg méthyle sur la benzoïne, il est fusible à 104-105°. Tout récemment, ce glycol a été obtenu par Fischer et Taube par action du bromure de magnésium méthyle sur le méthyl-glyoxal (12). Toutefois, le point de fusion annoncé est un peu plus bas ; peut-être la réaction de ces auteurs conduit-elle à un mélange des deux isomères.

2. — *Ethylhydrobenzoïne.*

Syn. : Diphényl-1.2-butanediol-1.2.

$C^6H^5-(C^2H^5)-C(OH)-CHOH-C^6H^5$

Isomère α.

Préparation. On obtient ce glycol en faisant agir 5 molécules de bromure de Mg phényle sur une molécule de phénylpropionylcarbinol. Après décomposition du complexe, on isole un produit cristallisé qui peut être purifié par cristallisations successives dans l'alcool à 95°. Ce produit fond à 105-106°.

Dérivé acétonique. Le dérivé acétonique de ce glycol est préparé par la méthode indiquée plus haut. Il cristallise facilement et fond à 62-63° après cristallisation dans l'alcool.

Hydrolyse du dérivé acétonique. Ce composé traité par l'acide chlorhydrique à 50 0/0 à la température de 50° ne régénère pas le glycol initial. D'ailleurs il ne le régénère pas même si on le traite par de l'acide chlorhydrique plus concentré à la température de 50°. Si on chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant 3 heures à reflux, il y a transposition semihydrobenzoïnique et formation de diphényl-3.3-butanal déjà décrit dont la semicarbazone est fusible à 176-177°.

Analyse. — Subst., 0gr,112 ; H^2O, 0,0845 ; CO^2, 0,3302 ; C 0/0, 80,98 ; H 0/0, 8,44. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O^2$: C 0/0, 80,83 ; H 0/0, 7,8,

Isomère β.

Ce composé déjà décrit (13) a été obtenu par action du bromure de Mg éthyle sur la benzoïne. Il est fusible à 116-117°.

Dérivé acétonique. Le dérivé acétonique de l'isomère β est un produit cristallisé fusible à 42° après purification dans l'alcool.

(11) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*
(12) Fischer et Taube, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 855.
(13) Tiffeneau et Dorlencourt, *loc. cit.*

Hydrolyse du dérivé acétonique. 1 gr. du dérivé précédent est traité par 10 cc. d'HCl à 50 0/0. On chauffe le mélange 1/4 d'heure puis on abandonne à la température du laboratoire; par refroidissement il se sépare un produit solide qui recristallisé dans l'alcool fond à 116-117° et est identique au glycol générateur.

3. — *Diméthylhydrobenzoïne.*

Syn. : Diphényl-2.3-butanediol-2.3.

$C^6H^5-(CH^3)C(OH)-C(OH)(CH^3)C^6H^5$

Les deux glycols isomères que nous avons obtenus et qui répondent à la formule ci-dessus ont des points de fusion nettement différents. L'isomère α est fusible au même point que la pinacone décrite par divers auteurs (14) et obtenue par réduction de l'acétophénone. Les deux isomères α et β conduisent par déshydratation sulfurique à la même pinacoline $(C^6H^5)^2(CH^3)C.CO.CH^3$ fusible à 40-41° (oxime F. 151°).

Isomère α. On fait réagir lentement 1 molécule de diacétyle sur 4 molécules de bromure de magnésium phényle. On chauffe le complexe magnésien pendant une heure au bain-marie. On décompose par la glace et l'acide sulfurique, puis on entraîne à la vapeur. Le produit est isolé par épuisement à l'éther de la partie non entraînée; il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles au bain d'acide sulfurique à 121-122°.

Isomère β. Ce glycol est obtenu en ajoutant 1 molécule de benzile $C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$ à 2 molécules d'iodure de magnésium-méthyle. Le complexe est chauffé une heure au bain-marie. Après décomposition par la glace et l'acide sulfurique au cinquième, on isole un produit qui cristallise dans l'alcool et fond à 87° au bain d'acide sulfurique.

N° 134. — Chloruration et bromuration des acides oxybenzoïques à l'aide du mélange hydracide et eau oxygénée; par A. LEULIER et L. PINET.

(8.7.1927.)

Le mélange hydracide et eau oxygénée a été utilisé par l'un de nous (1) pour l'halogénation de divers composés organiques cycliques ou hétérocycliques. Cette note a pour but d'exposer les résultats obtenus en appliquant cette même méthode aux acides oxybenzoïques.

Nous avons utilisé soit l'eau oxygénée à 3gr,40 d'H^2O^2 pour cent, soit le perhydrol dont 100 cc. contenaient 30 gr. d'H^2O^2. L'acide

(14) Emmerling, Engler, *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 147; Buchka, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1714; Elbs, Brand, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 8, p. 784-785; Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2912; Thörner et Zincke, *D. ch. G.*, 1880, t. 13, p. 644.

(1) A. Leulier, Thèse Lyon, 1923; *Bull. Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 1325; 1926 (4), t. 39, p. 29. — Leulier et L. Pinet, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 21.

chlorhydrique renfermait 43gr,43 d'HCl pour 100 cc. et l'acide bromhydrique 121gr,50 d'HBr pour 100 cc. Les points de fusion des acides oxybenzoïques étaient de 157° pour l'ortho, de 200° pour le méta, et de 210° pour le para; ce sont les points de fusion indiqués par les auteurs classiques.

I. Chloruration.

A. — *Acide orthoxybenzoïque.*

a) *Dérivé monochloré.* — Dans un premier essai de préparation du dérivé monochloré, nous avons mis en présence dans l'ordre ci-dessous :

Essai A.	Acide salicylique pulvérisé.......	3gr,50
	Eau oxygénée officinale..........	15 cc.
	Acide chlorhydrique	15 cc.

D'autre part, dans l'intention de préparer le dérivé dichloré :

Essai B.	Acide salicylique pulvérisé.......	3gr,50
	Eau oxygénée officinale..........	30 cc.
	Acide chlorhydrique	30 cc.

Les deux réactions furent comparables : élévation de température assez notable dès la mise en préparation, formation de quelques amas cristallins contre les parois d'abord; épaississement progressif aboutissant après 24 heures à une prise en masse totale. Après lavage pour enlever l'excès d'acidité, le précipité fut mis à sécher à l'air libre.

L'essai A nous avait donné 2gr,30 de produit; l'essai B, 2gr,80, soit des rendements de 56 0/0 et 66 0/0 calculés en dérivé monochloré.

Après recristallisation dans l'eau bouillante, où le produit est très soluble, nous avons obtenu une masse composée d'aiguilles blanches, souples et soyeuses, fondant au bloc, par chauffage progressif ou par fusion instantanée, à 172°, chiffre indiqué par les différents auteurs pour le dérivé 5-chlorosalicylique.

Voici les résultats du dosage du chlore dans le produit provenant de l'essai B, produit que le point de fusion et le titrage alcalimétrique identifiaient d'ailleurs complètement à celui provenant de l'essai A.

Dosage du chlore :

Matière................	0gr,227	
NO^3Ag *n*/10 absorbé....	13 cc.	
Cl 0/0 calculé	20,57	pour C^6H^3Cl-COOH-OH
— trouvé	20,33	

b) *Dérivé dichloré.* — Le perhydrol fut substitué à l'eau oxygénée officinale dans le but d'obtenir le dérivé dichloré.

Un premier essai mettant en œuvre les quantités de réactifs nécessaires nous a donné le dérivé monochloré seul.

Dans un second essai, nous avons fait agir 10 cc. de perhydrol sur une suspension de 3gr,50 d'acide salicylique dans 40 cc. d'acide

chlorhydrique. Nous avons obtenu 4gr,10 d'un produit brut qui était un mélange des deux dérivés mono et dichlorés.

Dans un dernier essai, nous avons encore augmenté les quantités des réactifs, dans le but de n'obtenir, si possible, que le dérivé dichloré.

Pour cela, dans une suspension de 3gr,50 d'acide salicylique dans 60 cc. d'acide chlorhydrique (théorique : 4cc,5), nous avons versé 12 cc. de perhydrol (théorique : 2cc,6), par fractions de 1 cc. de 5 en 5 minutes. L'introduction des 3 derniers centimètres cubes détermina un violent dégagement de chlore. Il fut alors versé 100 cc. d'eau et nous avons maintenu le contact avec agitation pendant une heure.

Nous avons recueilli 4 gr. de produit fondant à 219° par chauffage progressif ou par fusion instantanée, soit un rendement de 80 0/0 environ calculé en dérivé dichloré.

Le dosage de chlore suivant montra que, cette fois, seul le dérivé dichloré avait été obtenu :

Dosage du chlore :

Matière	0gr,295	
NO^3Ag $n/10$	28cc,1	
Cl 0/0 calculé	34,29	pour $C^6H^2Cl^2$-COOH-OH
— trouvé	33,81	

Un excès de réactifs nous avait donc permis de préparer avec un rendement de 80 0/0 l'acide 3.5-dichlorosalicylique, pur de premier jet.

B. — *Acide métaoxybenzoïque.*

Il nous a été impossible, à l'aide du mélange acide chlorhydrique et eau oxygénée officinale, de provoquer la fixation du chlore sur l'acide métaoxybenzoïque; le chlore se dégageait avec plus ou moins d'abondance suivant les proportions de réactifs utilisées, et nous retrouvions, même après plusieurs jours, l'acide inattaqué comme le prouvait la fixité du point de fusion (200°).

Le perhydrol, par contre, nous a fourni un mélange de dérivés chlorés, vraisemblablement un dérivé dichloré, souillé d'un peu de dérivé trichloré.

C. — *Acide paraoxybenzoïque.*

a) *Dérivé monochloré.* — Dans un premier essai, nous avons mis en contact les quantités de réactifs suivantes :

Acide paraoxybenzoïque	3gr,50
Eau oxygénée à 11 volumes	15 cc.
Acide chlorhydrique	15 cc.

La réaction est légèrement exothermique, l'épaississement progressif aboutit finalement à une prise en masse totale. Le précipité cristallin recueilli après lavage à l'eau distillée et dessiccation à l'air libre, pesait 2 gr. soit un rendement de 45 0/0 calculé en dérivé monochloré.

Ce produit brut fondant au bloc, par chauffage progressif, à [illegible]

53°, fut purifié par recristallisation dans l'eau bouillante, d'où un produit fondant à 161°, dans lequel nous avons procédé au dosage du chlore suivant :

Dosage du chlore :

Matière..................	0gr,181	
NO^3Ag n/10	10cc,2	
Cl 0/0 calculé...........	20,57	pour C^6H^3Cl-COOH-OH
— trouvé...........	20,00	

Ayant remarqué qu'une grande partie du produit brut avait été dissoute par les lavages répétés à l'eau froide, pratiqués lors du premier essai, nous avons, dans deux autres essais utilisant les mêmes quantités de réactifs et opérant dans les mêmes conditions, en diminuant seulement le nombre des lavages, obtenu 2gr,50, puis 2gr,75 d'acide 3-chloroparaoxybenzoïque pur, ce qui élève le rendement à 60 0/0 et 90 0/0 du rendement théorique (2).

b) *Dérivé dichloré.* — Dans l'espoir de préparer le dérivé dichloré, nous avons fait agir sur une même quantité d'acide paraoxybenzoïque des quantités doubles de réactifs. La réaction fut en tous points comparable à la précédente. Après 24 heures nous avons recueilli 3gr,20 d'un produit brut fondant vers 168°.

Un essai de purification n'ayant pas donné de résultats satisfaisants nous avons alors employé le perhydrol.

Dans un premier essai nous avons fait réagir 2 cc. de perhydrol sur une suspension de 3gr,50 d'acide paraoxybenzoïque dans 10 cc. d'acide chlorhydrique. La réaction presque instantanée nous a donné 3gr,60 de dérivé monochloré fondant à 164°, soit un rendement de 81 0/0.

Nous avons fait ensuite réagir, sur une même quantité d'acide paraoxybenzoïque, des quantités doubles de réactifs. Nous avons encore obtenu le même dérivé avec le même rendement que précédemment.

Nous avons d'ailleurs procédé au dosage de chlore suivant :

Dosage du chlore :

Matière..................	0gr,283	
NO^3Ag n/10	16cc,2	
Cl 0/0 calculé...........	20,57	pour C^6H^3Cl-COOH-OH
— trouvé...........	20,31	

Dans un dernier essai, nous avons sensiblement doublé ces quantités de réactifs théoriquement suffisantes à la formation de l'acide dichloré, et fait alors agir sur 3gr,50 d'acide paraoxybenzoïque, le mélange de 40 cc. d'acide chlorhydrique et de 10 cc. de perhydrol, le tout dans 20 cc. d'eau, de façon à éviter une réaction trop exothermique.

Cette fois nous avons recueilli 4gr,10 de produit brut, soit un rendement de 80 0/0 calculé en dérivé dichloré.

(2) Cette remarque s'applique d'ailleurs aux autres dérivés de l'acide paraoxybenzoïque qui semblent être les plus solubles de ceux obtenus en partant des divers acides oxybenzoïques isomères.

L'eau bouillante sépara l'acide dichloré pur d'une petite quantité de dérivé monochloré, celui-ci y étant beaucoup plus soluble que celui-là.

L'acide dichloré pur, dissous dans l'alcool chaud, en fut ensuite précipité par l'eau sous forme d'une masse cristalline à peu près blanche, fondant à 265°.

Ce point de fusion, correspondant à celui indiqué, par les différents auteurs, comme étant celui de l'acide 3.5-dichloré, nous avons dosé le chlore dans ce produit.

Dosage du chlore :

Matière..................	0gr,285	
NO^3Ag n/10	27cc,2	
Cl 0/0 calculé...........	34,29	pour $C^6H^2Cl^2$-COOH-OH
— trouvé...........	33,84	

2. Bromuration.

A. — *Acide orthoxybenzoïque.*

a) *Dérivé monobromé.* — Le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs résultats est celui-ci : Dans une suspension de 11 gr d'acide salicylique dans 250 cc. d'eau oxygénée à 11 volumes, nous avons versé 10 cc. d'acide bromhydrique à 65 Bé, excès capable de libérer environ 50 0/0 de brome en plus que n'en exige le calcul. Nous avons opéré ainsi dans le but d'augmenter le rendement en dérivé monobromé, ayant, comme les différents auteurs, constaté qu'il était impossible de n'obtenir que ce dérivé, une certaine quantité de dibromé se formant toujours simultanément.

Après 24 heures, 21 gr. de produit blanc, bien cristallisé (F. 1..°) furent recueillis. Le point de fusion ne permettant pas de l'identifier avec un dérivé connu, il y fut dosé le brome.

Dosage du brome :

Matière)....................	0gr,189	
NO^3Ag n/10	9cc,5	
Br 0/0 calculé	36,83	pour C^6H^3Br-COOH-OH
— trouvé...........	40,74	

Une petite quantité de dérivé dibromé fut, à la suite de ce dosage séparée du produit brut, à l'aide de l'eau bouillante. Ce dérivé moins soluble se rassemble en un liquide huileux, coloré, au fond du récipient. Par refroidissement de sa solution aqueuse bouillante, nous avons obtenu le dérivé 5-monobromé, à l'état pur, ainsi que le prouve le dosage de brome suivant :

Dosage du brome :

Matière................	0gr,245	
NO^3Ag n/10	11cc,2	
Br 0/0 calculé	36,83	pour C^6H^3Br-COOH-OH
— trouvé...........	36,73	

Cette purification a l'inconvénient d'abaisser à 50 0/0 le rendement en dérivé monobromé pur, l'eau de purification devenant un

solution saturée de ce dérivé, dont on peut d'ailleurs l'enlever par l'éther où il est très soluble, ce solvant l'abandonnant ensuite par évaporation spontanée.

Le point de fusion, pris au bloc de Maquenne, soit par fusion brusque, soit par chauffage progressif, est F. 155°, légèrement inférieur à celui indiqué par d'autres auteurs.

b) *Dérivé dibromé.* — Afin d'éviter, autant que possible, la formation d'un mélange de dérivés mono et dihalogénés nous avons opéré de la façon suivante :

Dans 400 cc. d'eau oxygénée tenant en suspension 7 gr. d'acide salicylique, nous avons versé 30 cc. d'acide bromhydrique, ce qui détermina un dégagement de brome que nous avons absorbé à l'aide de 3gr,50 d'acide salicylique introduit petit à petit jusqu'à décoloration. Cependant, il est de toute évidence que ces quantités d'acide salicylique sont insuffisantes pour absorber totalement les quantités d'halogène libérables par de telles quantités de réactifs, aussi la liqueur se colore-t-elle, par la suite, en jaune ; mais ceci n'a pas d'importance, puisque notre seule intention était d'améliorer le rendement.

Le produit brut, ayant retenu de l'eau, pesait 24 gr., chiffre supérieur au rendement théorique (21 gr.).

La précipitation par l'eau de la solution alcoolique chaude donna 19 gr. de produit pur, fondant à 228°

Le dosage du brome a été effectué sur le produit desséché pendant 24 heures dans le vide sur l'acide sulfurique. Voici les résultats trouvés :

Dosage du brome :

Matière.................	0gr,385	
NO^3Ag $n/10$............	26cc,2	
Br 0/0 calculé..........	54,05	pour $C^6H^2Br^2$-COOH-OH
— trouvé...........	54,56	

L'essai précédent nous avait ainsi donné, pur de premier jet, avec un rendement quantitatif, l'acide 3.5-dibromosalicylique.

B. — *Acide métaoxybenzoïque.*

Malgré toutes les tentatives faites en variant les quantités de réactifs, nous avons toujours obtenu le dérivé 2.4.6-tribromé, sans traces de dérivés mono ou dihalogénés.

C'est pourquoi nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant, qui donne avec un rendement de 63 0/0, le produit pur F. 146-147° de premier jet :

Dans un erlenmeyer introduire 7 gr. d'acide métaoxybenzoïque pulvérisé, puis ajouter 15 cc. d'acide bromhydrique et enfin 300 cc. d'eau oxygénée officinale. Laisser réagir une quinzaine d'heures. Recueillir, laver à l'eau et laisser sécher à l'air libre.

Un plus grand excès d'acide bromhydrique (24 cc. au lieu de 10 cc.) abaissa à 23 0/0 le rendement et fut cause d'un dégagement de brome inutile.

A l'analyse nous avons trouvé :

1. Dosage de l'eau :

Matière	0gr,662	
Perte à 100°	0,017	
c à d. H^2O 0/0 trouvé....	2,51	
— calculé ...	2,34	pour C^6HBr^3-COOH-OH, 1/2H[2]O

2. Dosage du brome :

Matière............	0gr,20	
NO^3Ag *n*/10	16 cc.	
Br 0/0 trouvé......	64,00	
— calcule	64,00	pour C^6HBr^3-COOH-OH

En terminant, nous signalons que, contrairement à l'acide méta-oxybenzoïque qui se colore en violet par le perchlorure de fer et contrairement à ce qu'ont prétendu certains auteurs, l'acide tribromé ne donne aucune coloration lorsqu'on fait agir sur lui ce réactif.

C. — *Acide paraoxybenzoïque.*

a) *Dérivé monobromé.* — Dans un premier essai, nous avons fait réagir sur 7 gr. d'acide paraoxybenzoïque en suspension dans 160 cc. d'eau oxygénée (exceptionnellement à 15 volumes) 3cc,3 d'acide bromhydrique, soit en quantité juste suffisante pour libérer le brome nécessaire à la formation du dérivé monobromé.

L'attaque de l'acide paraoxybenzoïque mis en œuvre ne fut pas totale; après 24 heures, une petite quantité de cet acide restait facilement reconnaissable au fond du récipient utilisé, nous l'avons séparée, par décantation, du produit de la réaction, qui fut ensuite purifié par l'eau bouillante.

La solution bouillante laissa cristalliser, en petits prismes légèrement colorés, le dérivé monobromé, ainsi que le prouve le dosage suivant :

Dosage du brome :

Matière.................	0gr,30	
NO^3Ag *n*/10	14 cc.	
Br 0/0 trouvé..........	37,00	
— calculé	36,83	pour C^6H^3Br-COOH-OH

Nous avons également procédé au dosage de l'eau de cristallisation suivant :

Dosage de l'eau de cristallisation :

Matière............	0gr,218	
Perte à 100°........	0,018	
c. à d. H^2O 0/0 calculé ...	7,65	pour C^6H^3Br-COOH-OH, 1H[2]O
— trouvé....	8,25	

Le rendement en corps brut (10 gr.) fut de 90 0/0, mais ce corps brut renfermant une faible quantité de dérivé dibromé, le rendement en dérivé monobromé pur, tout en restant satisfaisant en fut d'autant abaissé, surtout si l'on ajoute à ce facteur les pertes

par solution, ce dérivé étant relativement assez soluble dans l'eau, même à 15°.

Le point de fusion de ce dérivé, cristallisé de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, fut toujours trouvé F. 177°, supérieur à celui indiqué pour le dérivé 3 monobromé, par Paal (F. 118°) (3) ou par Commanducci et Marcello (F. 155°) (4).

Une telle différence ne paraît pas avoir pour cause une erreur commise dans la détermination du point de fusion, et il semble plus vraisemblable de croire que nous avons préparé un dérivé isomère de celui obtenu par ces auteurs, dérivé non signalé par les auteurs classiques.

L'analyse de la partie insoluble montra qu'elle était constituée par le dérivé monobromé, mais souillé d'un peu de dérivé dibromé, le taux de brome trouvé : 40,55 0/0 étant intermédiaire entre ceux calculés pour ces deux dérivés (respectivement 36,83 0/0 et 54,05 0/0); la quantité d'eau bouillante employée lors de la purification n'avait donc pas été suffisante pour dissoudre tout l'acide monosubstitué formé

b) *Dérivé dibromé.* — Plusieurs essais de préparation de ce dérivé, comportant un léger excès de réactifs, ne nous ont donné que des mélanges des deux dérivés mono et disubstitués.

Dans l'essai suivant, nous avons, par un plus grand excès de réactifs, provoqué un dégagement de brome que nous avons exactement absorbé à l'aide d'acide paraoxybenzoïque ajouté petit à petit jusqu'à décoloration du milieu.

Voici les quantités mises en œuvre :

Acide paraoxybenzoïque	14 gr.
Eau oxygénée (quantité théoriquement suffisante).	100 cc.
— (— utilisée)	250 cc.
Acide bromhydrique (quantité calculée)...........	13^{cc},2
— — utilisée)............	25 cc.

Nous avons, le lendemain, recueilli une masse cristalline rose chair qui fut difficile à sécher à l'air libre et pesait, pour cette raison, un poids supérieur à celui correspondant au rendement théorique.

Un essai de purification par l'eau bouillante donna deux parties soluble et insoluble identiques (même point de fusion : F. 268°, par chauffage progressif ou par fusion instantanée; même titrage alcalimétrique).

Il était vraisemblable que nous avions obtenu cette fois l'acide 3.5-dibromoparaoxybenzoïque pur de premier jet. Nous avons alors dosé le brome dans une partie de ce produit préalablement desséchée à l'étuve.

Dosage du brome :

Matière..................	0^{gr},317	
NO^3Ag *n* 10	20^{cc},7	
Br 0/0 calculé	54,05	pour $C^6H^2Br^2$-COOH-OH
— trouvé...........	52,14	

(3) Paal, *Bull. Soc. Chim.*, 1896 (3), t. **16**, p. 135.
(4) Commanducci et Marcello, *Bull. Soc. chim.*, 1904 (3), t. **32**, p. 682.

Ce taux de brome étant un peu faible, et ayant d'autre part constaté la difficulté qui existait à dessécher complètement ce composé, nous en avons prélevé un autre échantillon que nous avons laissé plusieurs jours à l'étuve et que nous avons ensuite soumis au vide sulfurique, jusqu'au moment du dosage de brome qui donne les résultats suivants :

Dosage du brome :

Matière.................	$0^{gr},285$	
NO^3Ag $n/10$............	$19^{cc},5$	
Br 0/0 calculé..........	54,05	pour $C^6H^2Br^2$-COOH-OH
— trouvé..........	54,73	

Ce second dosage confirmait en quelque sorte le premier.

Conclusions.

Les acides ortho, méta et paraoxybenzoïques peuvent donner des dérivés chlorés et bromés, lorsqu'on les traite par l'hydracide correspondant et l'eau oxygénée officinale ou le perhydrol.

L'acide métaoxybenzoïque, dans toutes les conditions expérimentales, fixe trois atomes de chlore ou de brome, alors que les acides ortho et paraoxybenzoïques peuvent donner des dérivés mono ou dihalogénés.

Les rendements en produit pur sont assez variables, mais peuvent atteindre des taux intéressants et parfois théoriques, comme dans le cas de l'acide dibromoorthoxybenzoïque.

N° 135. — Sur une méthode de préparation des dicétones α à partir des cétones α.β-éthyléniques; par MM. Charles DUFRAISSE et Henri MOUREU.

(4.6.1927.)

Partie théorique.

La propriété que nous avons reconnue à divers dérivés pipéridinés cétoniques de se transformer facilement par hydrolyse en dicétones α a été utilisée en vue de discuter leur constitution (1). Nous nous sommes demandé, par la suite, si cette réaction ne pouvait pas servir de base à une méthode de préparation des dicétones α.

De nombreux procédés de préparation de ces corps sont déjà connus et, parmi eux, deux surtout ont reçu une large extension [hydrolyse des isonitrosocétones (2) (3) (4), déshydrogénation des

(1) Ch. Dufraisse et Henri Moureu, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 578; *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 457 et 850.

(2) v. Pechmann et ses collaborateurs (années 1887 et suivantes).

(3) O. Manasse, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 2176.

(4) L. Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. 31, p. 1153 et 1173.

tones α-alcools (5)]; cependant aucun n'est d'une application suf-
samment générale, en série aromatique principalement, pour que
cquisition d'une nouvelle méthode n'offre pas un véritable intérêt.

Aussi nous a-t-il paru utile de rechercher, d'après nos résultats ntérieurs, un mode d'accès pratique aux dicétones α, à partir des étones α.β-éthyléniques, matière première avantageuse dans les iverses séries.

Les dicétones α $R-CO-CO-CH^2-R'$ ne diffèrent des cétones α.β-thyléniques $R-CO-CH=CH-R'$ que par l'addition d'uu atome d'oxygène. Une semblable transformation, non réalisable directement, vait pu être effectuée précédemment, par voie indirecte, suivant eux processus fort intéressants qui avaient permis d'accéder à rois dicétones α de la série grasse : acétylpropionyle et acétylisoutyryle (Pauly) (6), propionylbutyryle (Blaise) (7). Il serait intéressant de généraliser ces réactions; toutefois Pauly signale que sa néthode n'est pas applicable à la série aromatique.

Notre procédé est une application de la série des réactions étuliées précédemment et dont un exemple est fourni par la transformation régulière d'une cétone α.β-éthylénique, la benzalacétophénone $C^6H^5.CO.CH=CH-C^6H^5$ en une dicétone α, le phénylbenzylglyoxal : $C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5$.

$$C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5 \xrightarrow{+Br^2} C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-C^6H^5$$

$$\xrightarrow{-HBr} C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5 \xrightarrow{+C^5H^{10}NH}$$

$$\rightarrow C^6H^5-CO-CBr(NC^5H^{10})-CH^2-C^6H^5 \xrightarrow[(KOH)]{-HBr}$$

$$\rightarrow C^6H^5-CO-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5 \xrightarrow[(acides]{+H^2O}$$

$$\rightarrow C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5$$

On a vu précédemment (1) les particularités de l'action de la pipéridine suivant la nature de la cétone originelle, nous n'y reviendrons pas : le seul point important à retenir ici est que l'hydrolyse des corps pipéridinés fournit les dicétones α correspondantes.

On a vu également la simplillcation qui a pu être apportée par la suppression de la préparation du corps intermédiaire $R.CO.CBr=CH.R'$ (cétone éthylénique α-bromée). Ces composés sont souvent altérables, surtout dans la série grasse, et leur préparation, toujours longue, souvent difficile, parfois même impraticable (cétones vinylées) constitue dans tous les cas une complication que nous avons pu réussir à éviter : nous avons établi, en effet, que l'on aboutit au même composé pipéridiné par action de la pipé-

(5) L. Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. chim.* (3), 1906, t. **35**, p. 650 et 657; Gauthier, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1100; Mailhe, *Bull. Soc. chim.* (4), 1914, t. **15**, p. 324.

(6) Pauly et Lieck, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 500; Pauly et V. Berg, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2092.

(7) E. E. Blaise, *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 47.

ridine indifféremment sur la cétone α-bromée-α.β-éthylénique R.CO.CBr=CH.R' et sur le dibromure de la cétone éthylénique R-CO-CHBr-CHBr-R'.

La méthode de préparation des dicétones α que nous proposons consiste donc essentiellement à faire réagir la pipéridine sur le dibromure d'une cétone α.β-éthylénique et à hydrolyser par les acides le composé aminé obtenu après élimination du brome.

Mais nous avons reconnu que l'on pouvait simplifier encore en se dispensant d'isoler aucun des termes intermédiaires des cinq réactions successives. La technique se réduit alors à une seule opération consistant à faire réagir, successivement, sur une cétone α.β-éthylénique : le brome (1 mol.), la pipéridine (4 mol.) et un acide en excès; on obtient d'emblée la dicétone α cherchée.

Voici quelques remarques concernant les résultats obtenus :

1° Appliquée à dix cétones α.β-éthyléniques grasses ou aromatiques de types divers cette méthode a conduit dans tous les cas à la dicétone α attendue : des résultats particulièrement favorables ont été obtenus à partir des cétones vinylées.

2° L'acétylisobutyryle $CH^3.CO.CO.CH(CH^3)^2$ et le propionylbenzoyle $C^6H^5.CO.CO.C^2H^5$ se forment en petites quantités seulement par suite de réactions accessoires précédemment étudiées. Par contre, pour les huit autres dicétones α, le rendement, calculé à partir de la cétone α.β-éthylénique initiale, oscille entre 40 0/0 et 80 0/0 ce qui implique pour chacun des stades de la transformation un rendement moyen oscillant entre 84 0/0 et 96 0/0. En plus de sa simplicité, la méthode présente encore le gros avantage de ne nécessiter qu'un outillage restreint ; en outre, elle est très rapide dans la plupart des cas, en effet, la durée complète des opérations n'excède pas quatre heures.

3° Le passage des cétones α.β-éthyléniques aux dicétones α a été effectué en utilisant comme amine surtout la pipéridine. Mais les réactions étudiées pour cette base s'étendent à d'autres amines. Nous rappellerons, en effet, qu'il nous a été possible d'obtenir le phénylbenzylglyoxal, à partir de la benzalacétophénone par l'intermédiaire de l'ammoniac. En outre, nous avons pu préparer l'acétylbenzoyle $C^6H^5.CO.CO.CH^3$ en mettant en œuvre soit la pipéridine, soit la diéthylamine.

4° Le tableau ci-contre contient la liste des dicétones α préparées par la technique simplifiée. Les rendements sont calculés à partir de la cétone α.β-éthylénique, terme initial de toutes les transformations successives.

On remarquera que l'acétylpropionyle a été préparé aussi bien à partir de l'éthylvinylcétone que de l'éthylidène-acétone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation de dicétones α à partir de quelques composés pipéridinés.*

Hydrolyse de l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=CH.C^6H^5$. *Préparation du phénylbenzylglyoxal* $C^6H^5.CO.CO.CH^2C^6H^5$. Sous l'influence des acides étendus l'α-pipéridino-

Matières premières		Dicétones obtenues		Rendement calculé à partir de la cétone α.β-éthylénique
Méthylvinylcétone...	$CH^3-CO-CH=CH^2$..........	Diacétyle..........	$CH^3-CO-CO-CH^3$..........	60 0/0
Ethylvinylcétone....	$C^2H^5-CO-CH=CH^2$..........	Acétylpropionyle....	$C^2H^5-CO-CO-CH^3$..........	58
Ethylidène-acétone..	$CH^3-CH=CH-CO-CH^3$.......			41
Propylvinylcétone...	$C^3H^7-CO-CH=CH^2$..........	Acétylbutyryle......	$C^3H^7-CO-CO-CH^3$..........	50
Oxyde de mésityle..	$(CH^3)^2C=CH-CO-CH^3$.......	Acétylisobutyryle...	$(CH^3)^2CH-CO-CO-CH^3$......	faible
Phénylvinylcétone...	$C^6H^5-CO-CH=CH^2$..........	Acétylbenzoyle......	$C^6H^5-CO-CO-CH^3$..........	80 0/0
Ethylidène-acétophénone..............	$C^6H^5-CO-CH=CH-CH^3$......	Propionylbenzoyle..	$C^6H^5-CO-CO-CH^2-CH^3$.....	faible
Benzalacétone.......	$C^6H^5-CH=CH-CO-CH^3$......	Méthylbenzylglyoxal.	$C^6H^5-CH^2-CO-CO-CH^3$.....	40 0/0
Benzalacétophénone.	$C^6H^5-CH=CH-CO-C^6H^5$.....	Phénylbenzylglyoxal.	$C^6H^5-CH^2-CO-CO-C^6H^5$....	60
Anisalacétophnone..	$CH^3O\,C^6H^4-CH=CH-CO-C^6H^5$	Phénylanisylglyoxal.	$CH^3OC^6H^4-CH^2-CO-CO-C^6H^5$	65

benzalacétophénone (8) perd sa molécule de pipéridine, et fixe les éléments de l'eau en donnant quantitativement naissance au phénylbenzylglyoxal :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NC^5H^{10})=CH\text{-}C^6H^5 + H^2O \longrightarrow$$

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + C^5H^{10}NH$$

Pour obtenir avec de bons rendements le produit *cristallisable*, il faut éviter tout échauffement, sinon il se fait une quantité plus ou moins importante d'isomère liquide (9).

Voici la technique qui nous a donné les meilleurs résultats : dans un ballon on introduit 17 gr. d'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=CH.C^6H^5$ (1 molécule) et 75 cc. d'éther ordinaire (il est inutile d'avoir dissolution complète). Puis on ajoute 7gr,7 (1 molécule) d'acide oxalique hydraté $C^2O^4H^2,2H^2O$, 25 cc. d'éther et 10 cc. d'alcool à 96° (cette addition d'alcool n'est pas indispensable, elle accélère légèrement la réaction) ; on agite. l'oxalate de pipéridine, insoluble dans l'éther, commence tout de suite à précipiter; en même temps la solution, d'abord rouge intense, passe peu à peu à l'orange puis au jaune. On laisse la réaction se poursuivre pendant douze heures, en flacon soigneusement bouché. Puis on essore l'oxalate acide de pipéridine (il fond à 149-150° au bain d'acide); la solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO^4Na^2, puis concentrée dans le vide aux environs de 25°. L'huile résiduelle qui retient encore de l'éther, est versée dans une capsule et abandonnée dans le vide, au-dessus d'acide sulfurique. La cristallisation complète du phénylbenzylglyoxal s'effectue lentement (24 heures). Au bout de ce temps, on obtient cette dicétone sous forme d'une masse compacte, cristallisée, exempte d'huile. (Rendement 94 0/0). Le phénylbenzylglyoxal est purifié par simple lavage, à froid, à l'alcool méthylique. C'est un corps très peu coloré en jaune, très soluble dans la plupart des solvants organiques. Il se présente en cristaux massifs dont le point de fusion instantanée est de 90°; il donne avec $FeCl^3$ une coloration brune intense; étant oxydable à l'air, il doit être conservé en tube scellé.

Analyse. — $C^{15}H^{12}O^2 = 224,096$. Subst., 0gr,2585; CO^2, 0gr,7589; H^2O, 0gr,1348. — Carbone trouvé : 80,07 0/0; hydrogène, 5,7 0/0. — Calculé 80,32 0/0, hydrogène, 5,39 0/0.

Hydrolyse de l'α-pipéridinoanisalacétophénone. $C^6H^5.CO.C(NC^5H^{10})=CH.C^6H^4OCH^3$. *Préparation du phénylanisylglyoxal* $C^6H^5.CO.CO.CH^2.C^6H^4OCH^3$. — Cette préparation s'effectue d'une manière analogue à la précédente par action de 4 gr. d'acide oxalique sur 10 gr. d'α-pipéridinoanisalacétophénone (10) en présence de 50 cc. d'éther ordinaire et de 5 cc. d'alcool à 96°. Le rendement est voisin de la théorie. Le phénylanisylglyoxal est purifié par des

(8) Ch. Dufraisse et Henri Moureu, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 468.

(9) Pour l'action de la chaleur sur le phénylbenzylglyoxal, voir Ch Dufraisse et Henri Moureu, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1946.

(10) Ch. Dufraisse et Henri Moureu, *Bull.* (4), 1927, t. 41, p. 854.

lavages à froid avec de l'alcool méthylique; il se présente en cristaux massifs peu colorés en jaune dont le point de fusion instantané est de 70° (Th. Malkin et R. Robinson (11) indiquent le point de fusion 68°). Il donne avec $FeCl^3$ une coloration brune intense et, étant oxydable à l'air, doit être conservé en tube scellé.

Hydrolyse de la dipipéridinométhylacétophénone. Préparation de l'acétylbenzoyle $C^6H^5.CO.CO.CH^3$. — 4gr,1 de corps dipipéridiné (10) sont dissous dans un excès de SO^4H^2 à 10 0/0; on porte à l'ébullition pendant 1/4 d'heure environ; il se forme une huile jaune, plus dense que l'eau; on reprend à l'éther et on distille dans le vide après évaporation du solvant. L'acétylbenzoyle passe pur dès la première distillation à 102-103° sous 13 mm. Le rendement en produit pur est de 85 0/0 environ.

Nous avons trouvé pour l'acétylbenzoyle ainsi préparé l'indice n^{21}_{D} = 1,5311 (Von Auwers (12) indique pour ce corps : Eb. = 101°,6-102°,6 sous 13 mm ; n^{21}_{He} = 1,53698 ; n^{21}_{D} = 1,5325).

2° *Préparation directe des α-dicétones à partir des cétones α.β-éthyléniques* R.CO.CH=CH.R'.

(Méthode simplifiée).

Elle consiste à faire réagir une molécule de brome sur une molécule de cétone α.β-éthylénique, puis à ajouter 4 molécules de pipéridine au dibromure formé et à hydrolyser, sans avoir isolé le terme pipéridiné formé intermédiairement dans cette réaction.

Préparation du diacétyle à partir de la méthylvinylcétone. La méthylvinylcétone ainsi que les autres cétones vinylées grasses utilisées ultérieurement ont été préparées par la méthode de E. E. Blaise et M. Maire (13).

3gr,4 de méthylvinylcétone, fraîchement distillée, sont dissous dans 15 cc. d'éther anhydre; on ajoute peu à peu une solution faite extemporanément, et en refroidissant, de 8 gr. de brome dans 30 cc. d'éther anhydre; sur le dibromure ainsi formé on fait réagir aussitôt 16gr,7 de pipéridine dissous dans 40 cc. d'éther anhydre; la réaction est énergique; aussi convient-il de verser lentement la pipéridine en refroidissant dans un mélange réfrigérant glace et sel. Le bromhydrate de pipéridine précipite abondamment; à la fin de l'addition, on laisse la réaction s'achever pendant environ 1/4 d'heure à la température du laboratoire. Puis on lave à l'eau pour éliminer le bromhydrate de pipéridine. La solution éthérée est alors agitée avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 en refroidissant dans l'eau glacée afin d'éviter tout échauffement : le produit pipéridiné formé par l'élimination du brome passe, sous forme de sel, dans la liqueur sulfurique, que l'on porte ensuite à l'ébullition dans un ballon à distiller; on recueille d'abord une petite quantité d'éther (qui entraîne avec lui un peu de diacétyle); puis, la dicétone formée

(11) *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 374.
(12) K. v. Auwers, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1122.
(13) *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. 3, p. 265.

par l'hydrolyse du produit pipéridiné est entraînée par la vapeur d'eau. Le diacétyle est décanté de sa solution aqueuse, séché et distillé. Il bout à 89-90°. En tenant compte de sa solubilité dans l'eau (1 partie dans 4 parties d'eau à 15°) le rendement, calculé à partir de la méthylvinylcétone initiale est de 60 0/0. La durée totale des opérations ne dépasse pas 4 heures. L'osazone du diacétyle a été préparée par action de la phénylhydrazine sur la dicétone en solution éthérée (14). Nous avons obtenu un produit fondant au bloc Maquenne à 261-262°, température sensiblement différente de celles (voisines de 242°) qu'indiquent v. Pechmann (15) et divers auteurs pour le même produit : l'écart dû à la technique de fusion instantanée, n'a rien d'exceptionnel pour un corps altérable à la chaleur.

Préparation de l'acétylpropionyle. a) *A partir de l'éthylvinylcétone.* — On met en réaction 3gr,5 d'éthylvinylcétone dissous dans 20 cc. d'éther anhydre et 7 gr. de brome dissous dans 30 cc. d'éther anhydre; puis on ajoute 11 gr. de pipéridine en solution dans 40 cc. d'éther anhydre. On prolonge le contact pendant 1 heure. Par traitement à SO^4H^2, il se produit à froid un début d'hydrolyse et l'on retrouve dans la solution éthérée une certaine quantité d'acétylpropionyle. La solution sulfurique est portée à l'ébullition et la dicétone est entraînée par la vapeur d'eau. Le rendement est de 60 0/0.

b) *A partir de l'éthylidène-acétone.* — La préparation est analogue à la précédente ; un contact de 1/2 heure entre la pipéridine et le dibromure est suffisant. Par addition de SO^4H^2 à froid, nous n'avons pas observé de début d'hydrolyse mais un chauffage très court est suffisant pour rendre celle-ci complète. Le rendement est de 41 0/0.

La dicétone, préparée par ces deux réactions, a été comparée et identifiée à l'acétylpropionyle obtenu par hydrolyse de l'isonitrosodiéthylcétone $CH^3.C(NOH).CO.C^2H^5$ (16). C'est une huile jaune bouillant à 110-112°, à odeur caractéristique ; son osazone se présente en prismes courts et massifs qui après purification dans l'alcool fondent au bloc Maquenne à 173-174° (Claisen et Manasse (17) F. 166-169°; Hanriot et Reynaud (18) F. 170°).

Préparation de l'acétylbutyryle à partir de la propylvinylcétone. — En opérant comme précédemment, 3 gr. de propylvinylcétone nous ont donné 1gr,7 d'acétylbutyryle bouillant à 127°,5-128° ; on peut, en outre, récupérer une certaine quantité de dicétone dans l'eau d'entraînement. Le rendement dépasse donc 50 0/0.

L'acétylbutyryle a été identifié par le point de fusion de son osazone qui fond au bloc Maquenne à 137-138° (Otte et v. Pechmann, F. 136°,5 (19)).

Préparation de l'acétylisobutyryle à partir de l'oxyde de mes-

(14) Rud. Fittig, C. Daimler et H. Keller, *Ann.*, 1888, t. **249**, p. 2..
(15) v. Pechmann, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1413.
(16) v. Pechmann, *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 1412.
(17) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 528.
(18) *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. **21**, p. 16.
(19) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2121.

tyle. — La technique est analogue, mais ici la formation du dérivé pipéridiné exige un contact de 36 heures environ entre le dibromure et la pipéridine. Par suite de réactions précédemment étudiées le rendement en dicétone α est faible, de l'ordre de 10 0/0. L'acétylisobutyryle donne avec l'acétate de phénylhydrazine une osazone dont le point de fusion instantanée est de 117-118° (Pauly et Lieck, F. 117°) (20).

Préparation de l'acétylbenzoyle à partir de la phénylvinylcétone. — La phénylvinylcétone se préparant par débromuration du dibromure, la préparation a été effectuée en partant directement de ce dernier composé. 10 gr. de dibromure de phénylvinylcétone en suspension dans 20 cc. d'éther anhydre ont été traités à froid par 12 gr. de pipéridine dissous dans 40 cc. d'éther anhydre. Après 1/2 heure de contact on traite par 125 cc. de SO^4H^2 à 10 0/0; la solution acide décantée est portée à l'ébuilition pendant 15 minutes. Il se forme une huile jaune qu'on extrait à l'éther. Après évaporation du solvant on distille l'huile dans le vide; on obtient 4 gr. d'acétylbenzoyle pur distillant à 101° sous 13 mm. Le rendement est de 80 0/0.

Le passage de la phénylvinylcétone à l'acétylbenzoyle a été effectué d'une manière tout aussi avantageuse en remplaçant la pipéridine par la diéthylamine.

Preparation du propionylbenzoyle à partir de l'éthylidène-acétophénone. — On met en réaction 10 gr. de dibromure d'éthylidène-acétophénone et 11 gr. de pipéridine en présence de 60 cc. d'éther anhydre. Après 1/2 heure de contact et on épuise par SO^4H^2 à 10 0/0. La solution acide est portée à l'ébullition dans un ballon à distiller; peu à peu une huile jaune est entraînée à la vapeur d'eau. Recueillie et distillée dans le vide, cette huile a été comparée et identifiée au propionylbenzoyle de v. Pechmann (21). Le rendement en dicétone α est faible : nous avons vu précédemment en effet que la réaction dominante est la formation d'une aminocétone, l'ω-piperidinoacétophénone $C^6H^5.CO.CH^2NC^5H^{10}$.

Préparation du méthylbenzylglyoxal à partir de la benzalacétone. — Les composés pipéridinés issus de la benzalacétone (de même ceux qui dérivent de la benzalacétophénone et de l'anisalacétophénone) sont particulièrement hydrolysables et par simple agitation à froid avec de l'acide sulfurique étendu donnent naissance à la dicétone α correspondante. La technique de préparation a donc été modifiée de la manière suivante : on met en réaction 5 gr. de benzalacétone dans 20 cc. d'éther anhydre, 5gr,5 de brome dans 30 cc. d'éther anhydre: puis au dibromure qui a recristallisé en partie on ajoute 12 gr. de pipéridine en solution dans 40 cc. d'éther anhydre. La solution jaunit; il y a prise en masse : après 1/2 de contact on lave à l'eau. La solution éthérée est ensuite agitée pendant 1/2 h. environ avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. La solution éthérée qui contient le méthylbenzylglyoxal provenant de l'hydrolyse à froid, est décantée; on traite par de la potasse étendue en refroidissant;

(20) *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 503.
(21) H. Muller et v. Pechmann, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2131.

la dicétone passe à l'état de sel de sodium soluble dans la solution aqueuse que l'on décante ; le méthylbenzylglyoxal est reprécipité à l'état libre par addition d'acide étendu en évitant tout échauffement.

La solution sulfurique initiale portée à l'ébullition donne également une petite quantité de méthylbenzylglyoxal que l'on traite comme précédemment. Le rendement est de 10 0/0.

Le méthylbenzylglyoxal est un corps cristallisé en cristaux massifs en forme de tablettes, peu colorés en jaune, dont le point de fusion instantanée est de 67-68°. Ce corps donne une osazone fondant au bloc Maquenne à 174-175° (v. Pechmann, donne pour cette osazone le point de fusion de 172-173° (22).

Préparation du phénylbenzylglyoxal à partir de la benzalacétophénone. — Sur le dibromure formé en solution éthérée par addition de 4 gr. de brome à 5 gr. de benzalacétophénone, on ajoute à la température du laboratoire 8gr,5 de pipéridine dissous dans 40 cc. d'éther anhydre.

Il ne se produit pas d'échauffement mais il y a rapidement prise en masse. On abandonne pendant un jour. Puis on reprend par l'eau qui dissout le bromhydrate de pipéridine (23). La solution éthérée, rouge, est agitée avec SO^4H^2 à 10 0/0 : elle passe progressivement au jaune, ce qui marque la fin de l'hydrolyse. Le phénylbenzylglyoxal qui résulte de la réaction est extrait de la solution éthérée à l'état de sel de sodium et libéré par un acide étendu. Le rendement est de 60 0/0. Le phénylbenzylglyoxal a été caractérisé par une épreuve d'amorçage, par son point de fusion et par la coloration brune intense qu'il donne avec $FeCl^3$.

Préparation du phénylanisylglyoxal à partir de l'anisalacétophénone. — La méthode de préparation est identique à la précédente. Le rendement en dicétone α est de 65 0/0.

(Paris, Collège de France.
Laboratoire de recherches de Chimie organique.)

N° 136. — Sur les proportions relatives de potassium et de sodium chez les plantes; par MM. Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU.

(11.7.1927.)

En se basant sur des analyses de cendres dont beaucoup sont anciennes, on admet, d'une manière assez générale, que les plantes terrestres contiennent plus de potassium que de sodium, tandis que les plantes marines et de lieux saumâtres en renferment moins. Dans un mémoire récent, nous avons insisté sur l'insuffisance des méthodes autrefois en usage pour l'étude des problèmes de biochimie relatifs aux métaux alcalins et nous avons réussi, à l'aide de l'acétate triple de Streng, à reconnaître la présence du sodium dans toutes les plantes que nous avons analysées, même lorsque

(22) H. Müller et v. Pechmann, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2133.
(23) Il reste une certaine quantité de produit (non étudié) peu soluble dans l'éther mais soluble dans les acides.

s'agissait d'espèces où ce métal alcalin avait été considéré comme absent (1).

Plantes ou parties de plantes analysées.	Teneur en potassium p. 100 de			Rapport K/Na
	matière fraiche	matière sèche	cendres	
Sureau *(Samb. nig.* L.*)* feuilles........	0,729	3,593	24,659	1040
Achillée *(Ach. mill.* L.*)* partie aérienne.	0,509	5,251	30,681	849
Lilas *(Syr. vulg.* L.) feuilles...........	0,674	2,310	20,511	843
Poirier *(Pyr. comm.* L.*)* feuilles........	0,965	2,383	19,460	715
Mûrier blanc *(Mor. alb.* L.) feuilles....	0,404	2,072	21,047	578
Chélidoine *(Chel. maj.* L.*)* partie aér ..	0,398	2,246	17,024	568
Troène *(Lig. vulg.* L.*)* rameaux feuillus.	0,892	1,684	20,990	560
Marronnier *(Aesc. hipp.* L.*)* fruits......	0,483	0,949	38,453	541
Fusain du Japon *(Evon. jap.* L.*)* feuilles.	0,350	1,182	7,866	500
Ortie *(Urt. ur.* L.*)* partie aérienne......	0,536	3,938	15,348	447
Luzerne *(Med. sat.* L.*)* partie aérienne..	0,484	2,687	23,001	403
Iris *(Ir. germ.* L.) feuilles.............	0,622	5,458	39,455	366
Haricot *(Phas. vulg.* L.*)* feuilles........	0,420	3,196	17,598	350
Lierre *(Hed. hel.* L.) feuilles	0,292	0,955	8,748	292
Aucuba *(Auc. jap.* Thunb.*)* feuilles.....	0,289	1,252	18,308	193
Marronnier *(Aesc. hipp.* L.*)* feuilles.....	0,885	1,293	10,280	183
If *(Tax. bacc.* L.) rameaux feuillus......	0,531	1,797	22,454	166
Maïs *(Zea mays* L.*)* tiges.............	0,506	3,984	36,041	101
Bouillon bl. *(Verb. Thap.* L.*)* part. aér..	0,285	1,686	17,790	79,2
Rhodymenia palmata L., plante entière.	0,420	2,902	37,784	78,0
Paturin *(Poa prat.* L.*)* partie aérienne..	0,868	4,847	41,760	62,9
Maïs *(Zea mays* L.) racines	0,435	2,568	36,752	62,2
Maïs *(Zea mays* L.) feuilles	0,448	2,113	11,569	48,2
Tabac *(Nic. rust.* L.*)* partie aérienne ...	0,886	5,678	24,390	29,9
Scorzonère *(Sc. hisp.* L.) partie aér.....	0,595	6,805	33,263	26,1
Maïs *(Zea mays* L.) graines	0,345	0,791	37,574	19,15
Chardon *(Circ. arv.* Scop.) partie aér...	0,337	3,962	18,363	13,5
Ulva lactuca L., plante entière	0,065	0,829	1,607	10,45
Tabac *(Nic. rust.* L.*)* feuilles..........	0,306	4,656	18,687	7,99
Plantain *(Plant. maj.* L.) feuilles.......	0,343	2,449	17,589	7,38
Laminaria saccharina L., plante ent....	0,281	3,670	20,804	6,37
Chou *(Brass. bl.* L.*)* feuilles....	0,206	2,182	11,970	5,72
Mauve *(Malv. rot.* L.) partie aérienne...	0,332	1,878	11,298	3,06
Pelvetia canaliculata L., plante entière.	0,533	2,223	12,034	1,46
Zostère *(Zost. mar.* L.*)* tiges feuillus....	0,633	4,059	19,423	1,15

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1927 (4), t. **41-42**, p. 709.

Aussi, avons-nous profité des matériaux d'études que nous avions recueillis et préparés pour doser le potassium présent à côté du sodium et établir d'une façon plus précise qu'on l'avait pu faire jusqu'ici le rapport existant entre les proportions des deux métaux alcalins.

Le potassium a été précipité et pesé à l'état de perchlorate, en opérant sur une partie aliquote de la solution aqueuse des cendres préalablement débarrassée de l'acide sulfurique combiné par le chlorure de baryum. Nous nous sommes assurés, par une série d'expériences préliminaires, effectuées sur des mélanges de sels de potassium et de sodium, dont certains contenaient des sulfates et des phosphates. que la précision de la méthode atteignait facilement le centième du métal dosé.

Le tableau ci-dessus donne, avec les chiffres obtenus, le rapport du potassium au sodium, les plantes analysées étant rangées d'après la grandeur décroissante de ce rapport.

Il y a lieu, pour interpréter ces chiffres, de distinguer entre les plantes terrestres et les plantes marines. Chez les premières, le rapport K/Na est toujours nettement supérieur à l'unité et, cela. sans que l'on puisse évoquer aucune cause d'erreur appréciable due à la technique des dosages. Ce rapport est d'ailleurs extraordinairement variable, puisqu'il passe de 3 environ avec la mauve. à plus de 1000 avec le sureau. On est ainsi conduit à penser que l'intéressante explication donnée par G. André et Demoussy (2), suivant laquelle la teneur différente des tissus végétaux en potassium et en sodium est due à l'inégale mobilité des deux métaux alcalins au sein de leurs solutions, n'est valable que pour une partie du phénomène et doit être complétée par d'autres considérations.

Chez les plantes marines (les quatre algues et la zostère), le rapport K/Na est également supérieur à l'unité; mais nous devons faire observer que, par suite du lavage à l'eau distillée avant l'analyse, ces plantes, expédiées de Roscoff, avaient peut-être subies une certaine perte de sels alcalins que nous n'avons pas étudiée. Il est donc nécessaire d'entreprendre de nouvelles recherches à leur sujet afin de faire disparaître toute incertitude et de pouvoir tirer des chiffres obtenus les conclusions définitives qu'elles comportent.

N° 137. — Recherches sur la teneur en soufre total de quelques sols cultivés; par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(16.7.1927).

Le soufre fait partie de la molécule des matières protéiques et se range, au moins à ce titre, parmi les éléments de construction de toutes les cellules végétales. Malgré cela, les agriculteurs ne s'en préoccupent pour ainsi dire jamais : ils ne recherchent pas si le sol en contient des proportions suffisantes pour assurer le meil-

(2) *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1052 et 1927, t. **184**, p. 1501.

ur développement de leurs récoltes, ils ne font pas usge intenonnellement d'engrais qui en renferment.

Cette insouciance a sans doute son origine dans le fait que l'on disposait jusqu'ici pour le dosage du soufre dans les végétaux, s sols et les engrais organiques que de méthodes très imparfaites u trop difficiles à appliquer aux recherches de chimie agricole. es renseignements que l'on possédait sur la teneur en soufre des ns et des autres étaient et sont encore, en conséquence, erronés u incomplets; les agriculteurs manquent de bases précises pour pprécier le problème à sa valeur réelle et se laissent aller à l'empirisme; pour ceux même qui mettent en pratique les procédés modernes de culture, la nécessité du soufre est encore masquée ar l'apport inconscient de proportions élevées du métalloïde, soit l'état de sulfate d'ammoniac ou de potassium, employé directement comme engrais, soit de sulfate de calcium, inévitablement ontenu dans les superphosphates, soit encore à l'état de métaloïde, d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre, au cours de cerains traitements (1).

Nous avons pensé qu'une enquête précise s'imposait et nous avons commencée en dosant le soufre total dans la terre arable. Pour cela, nous avons appliqué la méthode que nous avons décrite l y a peu de temps dans le *Bulletin* de la Société chimique (2) à ne cinquantaine d'échantillons de sols cultivés provenant de plusieurs régions de la France.

Cette méthode consiste, en principe, à oxyder un poids connu de erre fine par chauffage au bain-marie, en vase ouvert, avec un peu l'acide nitrique fumant, ce qui fixe la portion du soufre la plus volatile, puis définitivement, après addition d'un excès de carbonates de potassium et de sodium, en fondant dans un creuset de nickel. La totalité du soufre, amenée ainsi à l'état de sulfates alcains, est alors précipitée par le chlorure de baryum, en prenant les précautious habituelles.

Nous rappellerons qu'il est indispensable, pour obtenir des résulats aussi exacts que possible, de n'employer pour toutes les phases de l'opération que le chauffage électrique ou, à la rigueur, e chauffage à l'alcool. Si l'on se sert du chauffage au gaz ou même lu chauffage au pétrole, les produits de la combustion apportent ne surcharge de soufre non négligeable (3). C'est ainsi que dans ne série comparative d'expériences à blanc, avec les réactifs seuls pris en mêmes quantités et traités de la même manière que dans es dosages sur des échantillons de cinq grammes de terre, nous avons trouvé :

A. — Chauffage électrique :

	SO^4Ba pesé	Soufre correspondant
	mgr	mgr
Expérience n° 1	0,1	0,015
— n° 2	0,0	0,00

(1) Voir à ce sujet Gabriel BERTRAND, *C. R. Ac. d'Agriculture*, 1927, t. 13, p. 146 et *Bull. Soc. nat. d'Encoar. à l'Agriculture*, 1927, t. 47, p. 19.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 950.
(3) Gabriel BERTRAND. *Le Caoutchouc et la Gutta-Percha*, 4e année. 1907, p. 1201.

B. — Chauffage au gaz.

a) Après 1/4 d'heure de fusion.

	SO^4Ba pesé	Soufre correspondant
	mgr	mgr
Expérience n° 3	3,5	0,48
— n° 4	3,9	0,54

b) Après une 1/2 heure de fusion.

Expérience n° 5	4,8	0,66
— n° 6	4,6	0,63

S'il s'était agi de dosages dans la terre cela aurait conduit (en multipliant par 200) à des surcharges d'environ :

0gr,10 de soufre par kilog. de terre dans le cas des exp. 3 et 4 et de 0gr,13 dans celui des exp. 5 et 6.

Ce sont là des erreurs en plus tout à fait inadmissibles lorsqu'on étudie des terres pauvres en métalloïde, comme il s'en présente quelquefois.

Les échantillons de terre arable que nous avons analysés nous ont été envoyés par les Directeurs des Stations agronomiques de Rouen, de Quimper, de Caen, d'Auxerre et de Nîmes, à qui nous adressons ici tous nos remerciements. Ces échantillons avaient été recueillis dans les régions correspondantes, généralement entre la surface et la profondeur de 30 centimètres. Nous y avons ajouté un échantillon de terre, riche en matières organiques, provenant du jardin de l'Institut Pasteur et un autre de la Corrèze.

Voici, résumés en un tableau, les résultats que nous avons obtenus :

	Soufre en gr. par kil. de terre fine supposée sèche	
Institut Pasteur..... (1 échantillon)	»	5,175
Seine-Inférieure .... (19 échantillons)	de 0,912 (Sotteville-lès-Rouen)	à 3,005 (Heurteauville)
Finistère........... (10 échantillons)	de 0,466 (Kebernès)	à 1,078 (La Forêt Landerneau)
Corrèze .... (1 échantillon)	»	0,908 (Ladroc)
Calvados........... (4 échantillons)	de 0,312 (Hermival-les-Vaux)	à 0,735 (Blangy-le-Château)
Yonne.............. (7 échantillons)	de 0,226 (Perrigny)	à 0,694 (Charbuy)
Gard............... (8 échantillons)	de 0,202 (Beauvoisin)	à 0,626 (St-Chaptes)

Ces résultats montrent que les proportions de soufre contenues dans nos terres cultivées oscillent entre d'assez larges limites et s'abaissent quelquefois à des valeurs très basses.

Dans le cadre des régions examinées, il est remarquable que ces proportions varient en quelque sorte par régions, allant des plus élevées dans la Seine-Inférieure aux plus faibles dans le Gard. Il est non moins remarquable que les régions les plus riches en soufre sont aussi parmi les plus fertiles.

Il est logique de supposer, d'après ces résultats et ces observa-ons que l'apport d'engrais sulfatés aux terres les plus dépourvues e soufre exercerait une influence heureuse sur le rendement des ́écoltes.

N° 138. — De la relativité de la notion d'alcalinité et d'acidité des sols; par J. CLARENS.

(23.7.1927.)

Cette note fait suite à une autre publiée dans le *Bulletin de la ociété chimique*, 4ᵉ série, t. **39**, p. 795; 1926 sous le titre: Méthode d'étude de la réaction des sols à l'égard des alcalis ». ’our m'éviter des répétitions inutiles le lecteur voudra bien s'y eporter. Il y trouvera dans la figure 1, p. 797 une courbe narquée (2) représentant les quantités de soude que l'hydroqui-ione peut récupérer pour son oxydation et sa transformation en roduits bruns analogues aux acides humiques, sur 2 gr. de terre réalablement agités avec des quantités de soude croissantes l'une expérience à l'autre.

On remarquera que cette courbe est formée de segments nette-ment rectilignes. Cette particularité se reproduit dans la courbe marquée (3) dans la même figure et aussi, comme on le verra, dans toutes les courbes représentatives de déterminations analogues. On conviendra qu'elle ne permet guère de faire intervenir l'hypo-thèse de phénomènes purement physiques mais qu'elle évoque plutôt l'idée de saturations successives de fonctions acides diffé-rentes. J'ai représenté aussi (même note, p. 801, fig. 2) deux courbes obtenues dans les mêmes conditions que (2) et (3) de la figure 1, en remplaçant les deux grammes de terre par un certain volume d'une dissolution de deux acides de forces différentes. J'ai signalé les analogies des deux groupes de courbes mais en sou-lignant la différence fondamentale des deux systèmes considérés, dont l'un est constitué par une seule phase, liquide, et l'autre par plusieurs, l'une liquide les autres solides, ces dernières en nombre indéterminé, peut-être grand. Dans le cas du système hétérogène, la force des acides antagonistes semble ne devoir jouer qu'un rôle accessoire, le rôle fondamental devant être attribué à la solubilité plus ou moins grande des silicates complexes participant à l'équi-libre. Pour justifier cette façon de voir je prendrai un exemple: Dans une solution de chlorure mercurique sel de l'acide chlorhy-drique, acide fort, une solution d'acide sulfhydrique, acide très faible précipite du sulfure mercurique insoluble, déplaçant l'acide chlorhydrique. De même, dans l'attaque des silicates du sol par les produits acides résultant de l'oxydation de l'hydroquinone le facteur essentiel sera vraisemblablement la solubilité plus ou moins grande de ces silicates. De telle sorte que l'introduction dans le système de corps susceptibles de modifier ce facteur modi-fiera aussi l'équilibre. Il en sera ainsi des sels neutres de diffé-rents métaux susceptibles de déplacer dans les silicates d'un sol les métaux y existant Na, K, Ca, Mg, Al, Fe...

J'ai donc, sur la même terre qui a servi à établir les courbes (2)

et (3) de la figure 1 de la note précitée, repris les expériences représentées dans la courbe (2) mais en présence de sels neutres divers dont certains sont couramment employés dans la pratique agricole. Je n'ai rien changé au mode opératoire : les flacons sont tels que le volume de l'atmosphère gazeuse dans l'appareil est de 20cc,5; le volume du liquide renfermant des quantités de soude variables d'une expérience à l'autre (1re colonne des tableaux) maintenu en contact avec les 2 gr. de terre pendant 18 heures est toujours de 20 cc. mais dans ces 20 cc. entrent 5 cc. d'une solution à 5 0/0 du sel étudié. Les quantités d'hydroquinone dont l'oxydation est rendue possible par récupération d'une partie de l'alcali sur la terre sont mesurées par les dénivellations du manomètre à mercure (2e colonne des tableaux).

I. En présence de chlorure d'ammonium :

	cm
0cc de NaOH $n/10$	0,35
1,0 — —	0,45
1,5 — —	0,3
2,0 — —	0,6
3,0 — —	2,3
4,0 — —	4,1
5,0 — —	6,1

II. En présence de chlorure de sodium :

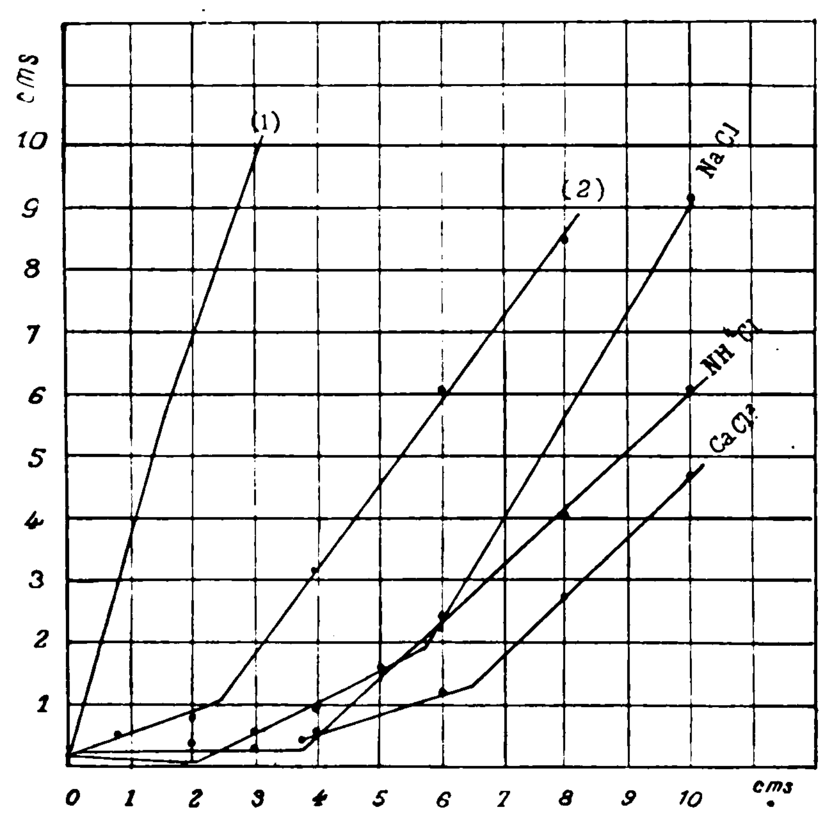
	cm
0cc de NaOH $n/10$	0,2
1,0 — —	0,15
1,5 — —	0,6
2,0 — —	1,0
2,5 — —	1,6
3,0 — —	2,45
4,0 — —	5,7
5,0 — —	9,1

III. En présence de chlorure de calcium :

	cm
0cc de NaOH $n/10$	0,25
2,0 — —	0,6
3,0 — —	1,2
4,0 — —	2,7
5,0 — —	4,7

Pour faciliter les comparaisons je représente ces résultats sur la même figure sur laquelle je reproduis aussi la courbe (1) de la figure 1 de la première note, donnant les dénivellations déterminées dans le même appareil et dans les mêmes conditions par l'oxydation de l'hydroquinone en excès en présence de quantités croissantes de soude et aussi la courbe (2) de la même figure représentant les résultats du tableau de la page 797 de la 1re note (Récupération de l'alcali par l'hydroquinone sur 2 gr. de terre.)

On voit d'abord bien nettement sur cette dernière courbe que tant que la quantité d'alcali fourni à la terre ne dépasse pas celle qui est contenue dans 1cc,25 de liqueur $n/10$, cet alcali est en presque



totalité fixé définitivement par la terre et inutilisable pour l'oxydation de l'hydroquinone et vraisemblablement aussi pour les réactions analogues. Ces réactions étant d'une importance incontestable, il semble de toute nécessité d'incorporer au sol sous forme soluble la dose d'alcali ainsi déterminée. Je ferai remarquer que cette dose est déterminée de la même façon à l'aide de la courbe (3) (fig. 1, 1re note). L'intersection des deux parties rectilignes a une abscisse de longueur double de l'abscisse du point correspondant de la courbe (2) : on aboutit ainsi au même résultat puisque la courbe (3) est établie avec un poids de terre (4 gr.) double de celui de la courbe (2) (2 gr.).

On arrive donc ainsi pour l'alcalinité des sols à une sorte de loi du minimum non seulement qualitative mais encore quantitative.

Si, maintenant, nous passons aux autres courbes nous voyons :

1° Qu'elles se composent de tronçons nettement rectilignes;

2° Que, en présence de sels, le minimum dont il a été question plus haut est nettement reporté plus loin : dans les cas considérés, les réactions d'oxydation du genre de celle qui est étudiée ne pourront utiliser une fraction notable de l'alcalinité préalablement fixée par la terre que au-dessus d'une alcalinité correspondant à

peu près, pour 2 gr. de terre à 3 cc. de NaOH $n/10$ c'est-à-dir bien supérieure, plus du double, au minimum trouvé pour la terre seule.

Cela revient à dire, évidemment, que la présence des sels considérés augmente l'acidité du sol, mais ce qui précède montre le vague et l'imprécision de cette expression, permet de se faire des faits une idée plus juste au point de vue qualitatif et aussi d'arriver à des évaluations quantitatives précises ;

3° On voit que, cette alcalinisation minima de la terre réalisée, il subsiste encore des différences dans la façon dont le sol va se comporter en présence des différents sels. Le dernier tronçon de la courbe NaCl a un coefficient angulaire un peu plus grand que celui de la courbe (2) : donc, pour une même addition d'alcali à la terre la quantité récupérée pour l'oxydation de l'hydroquinone est plus grande que dans le cas de la terre seule. Traduction libre : les sels de sodium alcalinisent la terre. J'ai déjà dit comment il fallait rectifier.

Au contraire, pour les deux courbes NH^4Cl et $CaCl^2$ les coefficients angulaires du dernier segment sont sensiblement les mêmes mais notablement plus petits que dans le cas de la terre seule. Le chlorure de calcium, le chlorure d'ammonium *semblent* déterminer une acidification des terres. On peut à cette notion vague substituer une évaluation précise des coefficients de récupération et de fixation définis dans ma première note, par comparaison de chaque courbe avec la courbe (1) d'oxydation de l'hydroquinone.

Les résultats ainsi obtenus avec une terre, évidemment, ne peuvent être généralisés et appliqués à une terre quelconque : il n'y a sûrement pas deux argiles identiques, mais dans chaque cas particulier, la méthode employée pour cette étude pourra donner des notions précises sur la façon dont se comportera le sol dans certaines conditions dont la réalisation pourra être tentée.

Je disais dans ma première note (p. 796) que le problème acidimétrique, pour les sols, ne peut pas recevoir de solution générale Il dépend essentiellement de la réaction génératrice d'ions H ou d'ions OH que l'on considère. Ici cette réaction est l'oxydation de l'hydroquinone limitée par une certaine acidité de la solution finale. Cette acidité est peu élevée et les phénomènes auront une allure analogue pour une acidité finale un peu moindre réalisée par exemple, dans le sol en contact avec de l'eau plus ou moins riche en gaz carbonique. Les phénomènes seront de même ordre que les précédents mais conduiront à des coefficients de récupération différents. La présence de sels neutres les modifiera encore très vraisemblablement dans le même sens que plus haut.

Le problème est encore très analogue lorsque la terre n'est en contact qu'avec de l'eau. Suivant la solubilité des silicates l'hydrolyse sera plus ou moins marquée et sera limitée par une alcalinité ou une acidité plus ou moins grande. L'addition de sels neutres permettant des déplacements de métaux les uns par les autres déterminera la formation de silicates de solubilité différente de celle des silicates primitifs et par suite des modifications dans la réaction du liquide surnageant la terre. C'est le problème des

ıriations du P_H déterminées par l'emploi de solutions de KCl et ıssi le problème de l'acidité d'échange.

On voit les relations étroites de ces questions avec le pouvoir ›sorbant du sol pour certains métaux, à l'étude duquel sera ›nsacrée une prochaine note.

N° 139. — Microtitrage des anions sulfurique et des cations baryum par centrifugo-volumétrie ; par M. Robert F. LE GUYON.

(14.5.1927.)

J'ai établi dernièrement (1) sous le nom de *centrifugo-volumétrie* ıı nouveau procédé général analytique permettant de faire des .osages volumétriques en utilisant les réactions de précipitation ›tale pour lesquelles il n'existe pas d'indicateur coloré indiquant ; terme de la réaction. J'ai remédié à cette absence d'indicateur en mployant la centrifugation pour rassembler le précipité, de telle orte que, dans le liquide clair, l'absence de précipité dû à une ;outte de réactif précipitant indique le terme de la réaction (2).

Le principe de la centrifugo-volumétrie s'applique particulièreuent bien à la micro-analyse volumétrique.

Pour que des ions puissent être dosés par *centrifugo-volumétrie* l faut :

1° Que la réaction d'insolubilisation de ces ions soit pratiqueuent totale, par conséquent que le coefficient de solubilité du sel ›récipité soit extrêmement petit ;

2° Que cette réaction, pour être quantitative, n'exige pas un excès le réactif, ou du moins n'en exige qu'un excès inappréciable dans a pratique de la méthode.

Le dosage pondéral de l'acide sulfurique ou du baryum à l'état de sulfate de baryum nous a paru susceptible d'être simplifié eu le transformant, grâce à la centrifugo-volumétrie, eu dosage volumétrique. C'est précisément ce que montre l'expérience.

J'ai expérimenté avec une solution d'acide sulfurique déci-normale, à titre vérifié par la méthode pondérale, et avec une solution de chlorure de baryum *exactement* déci-normale.

En faisant des prises d'essai d'acide sulfurique $n/10$ s'étageant de $0^{cc},25$ à 10 cc, (exactement $0^{cc},25$; $0^{cc},50$; 1 cc. ; 2 cc. ; 5 cc. ; 10 cc). j'ai trouvé, eu opérant par centrifugo-volumétrie, qu'il fallait ajouter respectivement $0^{cc},25$; $0^{cc},50$; 1 cc. ; 2 cc. ; 5 cc. ; 10 cc. de $BaCl^2$ $n/10$, pour précipiter l'acide sulfurique des prises, les additions de chlorure de baryum se faisant après chaque centrifugation et jusqu'à ce que l'on arrive au terme de la réaction, celui-ci étant marqué par l'absence de précipité par addition d'une nouvelle goutte de chlorure de baryum. Une goutte en plus des volumes indiqués ne

(1) R. F. Le Guyon, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 361.

(2) J'ai déjà eu l'occasion de rappeler dans des publications précédentes que M. Joseph Vogel avait donné de son côté, un dosage par centrifugo-volumétrie. Voir J. Vogel, *Mon. f. Ch.*, 1925, t. **46**, p. 266 ; R. F. Le Guyon, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 946 et « Micro-analyse volumétrique et centrifugo-volumétrie », Thèse Fac. Sciences Paris, 1927, p. 56 et 57.

produisant plus trace visible de précipité, les résultats de mes essais se trouvaient fournir des résultats théoriques. L'addition du petit excès de $BaCl^2$ que prévoit la théorie (3) (loi d'action de masse) et que l'on pratique habituellement dans le dosage pondéral, ne se montre donc pas ici indispensable, ou du moins, en raison même des quantités de matières mises en jeu, ne saurait être appréciée. Notre procédé par centrifugo-volumétrie se prête donc bien à la micro-analyse.

Les résultats obtenus ne sont évidemment théoriques qu'en raison du fait que nous nous donnions à titrer, au moyen d'une liqueur de $BaCl^2$ $n/10$, uue solution de H^2SO^4 elle-même déci-normale. Si nous avions à doser une solution sulfurique à titre absolument quelconque, comme c'est le cas dans la pratique, la dernière goutte de la solution de chlorure de baryum produisant un trouble pourrait ne pas se trouver entièrement utilisée pour la précipitation. Si, par exemple, la moitié seulement de celle-ci se trouve intervenir pour provoquer un précipité il est évident qu'on aura mis un excès d'une demi-goutte et que cet excès passant inaperçu créera une erreur qui, en chiffre absolu correspondra, si une goutte correspond exactement à un vingtième de centimètre cube, à 0gr,001225 de H^2SO^4. L'erreur serait naturellement plus élevée si 9/10e de la goutte, par exemple, se trouvaient en excès. L'erreur absolue maximum serait dans ce cas de 0gr,002205 de H^2SO^4.

L'erreur relative variera avec l'importance de la prise d'essai. On atténuera et l'erreur absolue et l'erreur relative en utilisant aux lieu et place d'une solution de $BaCl^2$ $n/10$ une liqueur de dilution plus grande, par exemple $n/50$ ou $n/100$. C'est là une raison nouvelle en faveur du procédé micro-analytique.

J'ai pratiqué les mêmes essais que plus haut, mais à chaud, à une température voisine de l'ébullition. J'utilisais dans ce cas des tubes centrifugeurs en pyrex. Je faisais couler la liqueur de $BaCl^2$ goutte à goutte à raison de une goutte toutes les dix secondes. Les résultats obtenus par précipitation à chaud ou à froid ont été absolument identiques. Je rappelle qu'il n'en est pas de même quand on procède par gravimétrie : en opérant à chaud et en versant le chlorure de baryum d'un seul coup, le précipité entraîne du chlorure de baryum, c'est ce que l'on appelle le chlorure de baryum « occlus ».

J'ai remarqué cependant un léger avantage en opérant à chaud et par centrifugo-volumétrie : le précipité obtenu à froid se soulève plus vite, par agitation du tube quand on vient d'ajouter une nouvelle goutte, que le précipité obtenu à chaud.

Quand on opère sur 20 cc. de liqueur déci-normale d'acide sulfurique, on a un volume final de 40 cc. quand on a ajouté la liqueur de chlorure de baryum. Dans ces conditions, on saisit moins bien le terme de la réaction, même en se plaçant sur fond noir, ou en observant le précipité de $BaSO^4$ qui se forme en approchant le tube d'une lampe électrique 1/2 watt. Dans ce dernier cas la lumière se réfléchit sur les cristaux de sulfate de baryum qui se trouvent en

(3) Sur le développement de la théorie voir par exemple : TREADWELL-BOLL, *Manuel de Chimie analytique*, 2e éd. franç., t. 1, p. 17-21.

suspension dans le liquide surnageant et on aperçoit mieux le précipité.

Nous avons fait une expérience comparative sur 10 cc. de liqueur sulfurique *n* 10 et 10 cc. de liqueur étendue à 20 cc. par addition de 10 cc. d'eau distillée. Alors que dans le premier cas le virage correspondait exactement à l'addition de 10 cc. de liqueur de $BaCl^2$, dans le 2e cas, on ne saisissait plus bien le louche à partir de 9cc,8. Cette expérience montre que l'on a des résultats plus précis, avec de petits volumes de liqueur. Voilà encore un nouvel argument montrant que la centrifugo-volumétrie se prête particulièrement bien à la micro-analyse.

Je dois enfin signaler un inconvénient lorsqu'on opère sur de gros tubes centrifugeurs avec un faible volume de liquide, 5 cc. par exemple. L'addition des gouttes de liqueur de baryum, surtout lorsqu'on les fait tomber de 10 cm. de hauteur, fait remonter quelquefois le précipité centrifugé. On n'a pas cet inconvénient avec de petits tubes centrifugeurs de contenance totale égale à 5 ou à 20 cc.

Le titrage de l'acide sulfurique par centrifugo-volumétrie marche mieux comme micro-titrage que comme macro-titrage. Le macrotitrage est cependant très exact aussi à la condition d'opérer sur des liqueurs qui ne soient pas trop diluées.

Inversement la centrifugo-volumétrie permet de titrer les ions baryum par une solution titrée d'acide sulfurique. La précision et la sensibilité sont les mêmes.

Conclusions. — Ces expériences montrent que par centrifugo-volumétrie, en travaillant sur de petits volumes de liqueurs, on n'a pas à s'inquiéter, dans le dosage de l'acide sulfurique par précipitation à l'état de sulfate de baryum, de l'excès du chlorure de baryum que l'on devrait théoriquement ajouter (loi d'action de masse), excès au reste extrêmement petit en raison de la grande insolubilité du sulfate de baryum.

Une conclusion analogue vaut pour le dosage inverse du baryum par une solution titrée sulfurique. Une observation du même ordre s'appliquerait à tout autre dosage où le sel précipité serait extrêmement peu soluble.

Le titrage de l'acide sulfurique ou d'un sel de baryum par centrifugo-volumétrie demande de 8 à 10 minutes. Sa grande rapidité et sa non moins grande précision inciteront les chimistes à préférer ce procédé à la méthode gravimétrique.

Il donne un intéressant exemple de micro-analyse volumétrique, dont la centrifugo-volumétrie se trouve être un auxiliaire.

N° 140. — De la détermination du sélénium et du tellure par le sesquichlorure de titane; par Oldrich TOMICEK.

(11.7.1927.)

O. Tomicek (1) et I. M. Kolthoff et O. Tomicek (2), (3) on employé pour le titrage de maintes matières le sesquichlorure de

(1) O. Tomicek, *Chem. List.*, 1924, t. 18, p. 210, 233; *R. tr. ch.*, 1924, t. 43, p. 784, 798, 808.
(2) I. M. Kolthoff, *R. tr. ch.*, 1924, t. 43, p. 768.
(3) I. M. Kolthof et O. Tomicek, *R. tr. ch.*, 1924, t. 43, p. 775.

titane. Plus tard le même produit a été employé par E. Zintl et A. Rauch pour la détermination du bismuth (4), du cuivre (5), (6), (7), et de l'or (8), (9). Ainsi, on a démontré que l'on peut utiliser très bien et de différentes manières cette matière de réduction (10). O. Tomicek a employé le trichlorure de titane pour la détermination du sélénium dans les sélénites de la même manière et avec bon succès. Dans le présent travail, on a voulu donner une preuve expérimentale que l'on peut obtenir des résultats quantitatifs par le sesquichlorure de titane même dans les cas où il s'agit des sélénates, des tellurates ou des tellurites et l'on a voulu en outre montrer la marche de ces réductions.

I. — *La détermination des tellurates.*

On n'a pas employé jusqu'à présent le sesquichlorure de titane pour la réduction des tellurates malgré sa grande puissance réductrice. Il peut être employé comme réactif qualitatif très sûr pour le tellure, même en présence du bismuth, mais non en présence du sélénium, qui se réduit en même temps. On peut l'employer aussi pour le dosage du tellure comme on l'expliquera plus loin.

La réaction en question on peut exprimer aussi :

$$TeO^3 + 6HCl + 6TiCl^3 = Te + 6TiCl^4 + 3H^2O$$

Pour établir la vitesse et la totalité de la réduction on a suivi cette réaction quantitativement par potentiométrie sous différentes conditions, d'abord dans un milieu d'acide chlorhydrique et sulfurique de différentes concentrations, ensuite à basse concentration des ions hydrogène en présence des tartrates et des acétates. L'appareil employé était celui qu'a décrit O. Tomicek (1). Les titrages étaient exécutés dans une atmosphère de CO^2, qui barbotait dans le liquide et l'agitait en même temps. On a employé pour les titrages le même acide tellurique absolument pur et de composition exacte : $H^2TeO^4.2H^2O$ ou H^6TeO^6, qui fut préparé par M. Vrtis (11) selon la méthode de MM. B. Brauner et B. Kuzma (12). On a préparé des solutions 1/10 ou 1/60 normales prenant le poids exact de 22gr,9548 ou 3gr,8258 de cette matière pour 1 litre d'eau distillée de sorte qu'elles contenaient 12gr,75 ou 2gr,125 de tellure. (1 cc. contient 0gr,01275 ou 0,002125 de Te). Le sesquichlorure de titane employé était tout à fait exempt de fer, c'était un produit de

(4) E. Zintl et A. Rauch, *Zeit. anorg. Ch.*, 1924. t. 139, p. 397; 1925, t. 146, p. 291.
(5) E. Zintl et A. Rauch, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925, t. 146, p. 281.
(6) I. M. Kolthof, O. Tomicek et G. Robinson, *Zeit. anorg. Ch.*, 1926, t. 150, p. 157.
(7) E. Zintl, *Zeit. anorg. Ch.*, 1926, t. 152, p. 32.
(8) E. Zintl et A. Rauch, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925, t. 147, p. 256.
(9) O. Hönigschmied et E. Zintl, *Zeit. anorg. Ch.*, 1925. t. 147. p. 262.
(10) Le livre de I. M. Kolthof et N. H. Furman : *Potentiometric titrations*, J. Willey et sons, New York 1926, donne une vue générale.
(11) M. Vrtis, *R. tr. Ch.*, 1925, t. 44, p. 425.
(12) B. Brauner et B. Kuzma, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 3362.

l'usine Kahlbaum préparé par la méthode de MM. I. M. Kolthof et O. Tomicek (3); il contenait à peu près 25 0/0 de $TiCl^3$ et à peu près 34 0/0 d'acide chlorhydrique. Il a été dilué selon les indications des auteurs cités. Le titre a été déterminé par le bichromate de potassium. On a employé un acide chlorhydrique distillé et tout à fait exempt de fer. L'acide carbonique a été pris de la bouteille à acide carbonique comprimé, et lavé dans un barboteur à boule qui était rempli avec un mélange d'une solution de $TiCl^3$ et de citrate de sodium. Les autres réactifs étaient tout à fait purs et l'appareil de mesure était calibré.

Il résulte de nombreuses expériences dont les données sont indiquées plus loin, que la titration se fait le mieux dans un milieu très acide (10-20 0/0 HCl dans le liquide au début de la titration) et est pareillement exacte à la température normale et à une température de 60° à 70°. Sous ces conditions un précipité de tellure réduit ne se forme pas tout de suite, mais le liquide se colore parfois en jaune, il se trouble par l'addition d'une quantité plus grande du $TiCl^3$ pour redevenir bientôt limpide. Probablement une réduction du tellure tétravalent a lieu d'abord. La fixation lente du potentiel observée au commencement de la titration dans plusieurs expériences affirmerait cette conclusion; on pourrait l'expliquer par la formation de différents acides chlorotelluriques complexes avec le tellure hexavalent encore présent. Mais si l'on ajoute la quantité de sesquichlorure de titane qui répondrait à la réduction du tellure hexavalent en tellure tétravalent, la chute potentielle n'a pas lieu; le liquide se trouble définitivement par le tellure réduit, qui ne se dissout plus, s'agglomère très vite et ne colle pas à l'électrode. A partir de là, la stabilisation des potentiels avance vite et régulièrement et la chute potentielle, qui détermine le moment de la réduction complète du tellure est très considérable et nette. Le potentiel de l'inflexion se trouve sous ces conditions à peu près à + 0,100 jusqu'à 0,150 volts contre l'électrode saturée de calomel et sa valeur se fixe par la concentration de l'acide chlorhydrique.

On peut titrer le tellure hexavalent avec le sesquichlorure de titane en présence de l'acide sulfurique à concentrations différentes seulement à la température de 60° à 70°. La chute potentielle est dans ce cas aussi nette, mais ordinairement plus petite et la stabilisation du potentiel beaucoup plus lente. Il est intéressant de noter que l'on obtient la première chute potentielle remarquable dans un milieu à 10-15 0/0 de H^2SO^4 lorsque le tellurate présent a été réduit en tellurite et la seconde chute plus considérable quand la réductiou s'est effectuée jusqu'au tellure élémentaire. Cette seconde chute a lieu dès qu'on ajoute la quantité théorique de sesquichlorure de titane; la première chute, qui devrait s'effectuer après avoir ajouté un tiers de la quantité totale a lieu un peu plus tôt. La cause est probablement la présence de l'acide chlorhydrique provenant de la solution du sesquichlorure de titane. Si la concentration de H^2SO^4 est plus grande (à partir de 30 0/0) la solution se trouble déjà avant que la première chute puisse avoir lieu et cette chute ne se présente alors pas du tout, la seconde

— celle où tout le tellure se réduit en forme élémentaire — a lieu à peu près de 0,5 0/0 plus tard que selon la théorie (voir le tableau I, expériences n°s 9 et 10).

En présence de l'acide tartrique ou des tartrates on obtient seulement la seconde chute potentielle et cela avant le temps, probablement à cause de la formation de complexes stables dans lesquels on ne peut pas réduire quantitativement le tellure sous les conditions données, comme il résulte de l'expérience 6 et 7 du tableau ci-joint n° 1. Mais on a prouvé encore la présence du tellure dans le filtrat évaporé du liquide titré, ce qu'on n'a remarqué dans aucun autre cas, quoique on y a fait aussi toutes les expériences de vérification.

La communication suivante explique les phénomènes observés pendant la titration du tellure dans un milieu acétique.

TABLEAU I.

Titrage : 5 cc. $m/10$ H^6TeO^6 (= 0,06375 gr. Te) à peu près $n/10$ $TiCl^3$.

Expérience N°	Concentration finale en 0/0	Température	Emploi du $TiCl^3$ en sol. effectif	Emploi du $TiCl^3$ en sol. théor.	Te trouvé en 0/0	Ajouté
1....	10 HCl	60°	37,33	37,28	100,13	»
2....	12,5 —	20	38,13	38,14	99,97	»
3....	13 —	20	26,85	26,85	100,00	»
4....	1,5 —	60	37,93	37,93	100,00	25 cc. de sol. saturée de NaCl.
5....	5 —	60	37,94	37,93	100,03	10 cc. de sol. saturée de NaCl.
6....		60	36,00	38,14	94,38	5 gr. KNa-tartrate.
7....		80	27,50	29,13	94,50	4 gr. d'acide tartrique et NaCl saturé jusqu'à 150 cc.
8....	14,5 H^2SO^4	70	Chute première : 9,55	9,78	97,67	»
			seconde : 29,33	29,34	99,97	
9....	52 —	70	29,65	29,34	101,3	»
10....	74 —	25	29,50	29,34	100,55	»

Les relations numériques des deux titrages du tableau préalable (expériences n°s 2 et 8) explique assurément leur marche :

N° 2. Titrage : 5 cc. $m/10$ H^6TeO^6 + 35 cc. 25 0/0 HCl à 20° à peu près $n/10$ $TiCl^3$.

cc. $TiCl^3$	a millivolt	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$	cc. $TiCl^3$	a millivolt	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
0	620		38,00	230	30
1,00	616		38,05	226	80
5,00	560		38,10	212	280
10,00	280		38,15	+ 20	3840
20,00	250		38,20	0	400
30,00	240		38,30	— 18	180
35,00	238		38,50	— 34	80
37,50	236		39,00	— 50	32
37,80	234	7	40,00	— 70	
37,90	233	10			

Maximum $\frac{\Delta a}{\Delta c}$: 38cc,13 (théoriquement : 38,14)

N° 8. Titrage : 5 cc. $m/10$ H^6TeO^6 + 45 cc. $4n$ H^2SO^4 à 70° à peu près $n/10$ $TiCl^3$.

cc. $TiCl^3$	a millivolt	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$	cc. $TiCl^3$	a millivolt	$\frac{\Delta a}{\Delta c}$
0	494		25,00	270	
1,00	464		28,00	264	
5,00	428		29,00	260	4
8,00	386		29,10	258	20
9,00	364	2	29,20	250	80
9,20	356	40	29,30	236	140
9,30	350	60	29,35	44	3840
9,40	342	80	29,40	+ 12	640
9,50	332	100	29,45	— 4	320
9,60	308	240	29,50	— 18	280
9,70	294	140	29,60	— 34	160
9,80	284	100	29,80	— 50	80
10,00	276	40	30,00	— 60	50
11,00	272	4	31,00	— 90	
15,00	270				

Premier maximum $\frac{\Delta a}{\Delta c}$: 9,55 cc. (théoriquement : 9,78 cc.)

Second — $\frac{\Delta a}{\Delta c}$: 29,33 cc. (— : 29,34 cc.)

Il résulte des expériences ci-dessus indiquées ainsi que de nombreuses autres que le titrage du tellure hexavalent dans un milieu d'acide chlorhydrique donne de très sûrs résultats et peut être exécuté avec une exactitude de 0,1 0/0.

La méthode la plus simple à suivre est donc celle-ci : On ajoute à la solution de tellurate tout à fait exempte d'acide azotique et d'azotates assez d'acide chlorhydrique pur en complétant avec l'eau distillée à 100 cc., pour que la concentration de HCl soit au

début à peu près 10-20 0/0. Puis on fait le titrage soit à la température ordinaire, soit à 60° en bien mélangeant le liquide par le courant d'acide carbonique jusqu'à la chute potentielle. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorure de sodium parce que le tellure précipité s'agglomère facilement lui-même. Selon le schéma de la réaction indiqué au commencement il résulte du titrage du tellurate avec le sesquichlorure de titane : 1 $TiCl^3$ ÷ 1/6 Te ou 1 cc. $n/10$ $TiCl^3$ indique 0^{gr},002125 Te.

Le titrage des tellurates en présence d'autres cations.

On peut titrer avec précision les tellurates dans un milieu très acidulé par l'acide chlorhydrique comme il est indiqué plus haut, en présence des sels d'arsenic trivalent et pentavalent, d'antimoine trivalent, de bismuth et d'étain. Les sels cuivriques, ferriques et ceux d'antimoine pentavalent se réduisent en même temps que les tellurates avec le trichlorure de titane. Le sélénium se réduit aussi en même temps ce qui résulte déjà de la grande proximité des potentiels d'inflexion des deux corps. Le potentiel d'inflexion du sélénite était pendant la titration + 0,110 volts tandis que celui du tellurate + 0,096 volts contre l'électrode saturée de calomel. Cela contredit l'affirmation de M. H. H. Willard et Mlle F. Fenwick (13) qu'en titrant le sélénite en présence du tellurate à l'aide du système de l'électrode (14) bimétallique et dans un milieu d'acide sulfurique à la température ordinaire, la réduction du sélénium seulement s'effectue et pas celle du tellure. Tous les titrages mentionnés et de nombreux autres faits par la méthode courante monométallique ainsi que d'autres expériences des procédés gravimétriques confirment la double réduction des deux éléments en question.

La détermination du tellure et du bismuth l'un après l'autre dans le même titrage à basse concentration et sous les conditions indiquées par E. Zintl et A. Rauch (4) ne peut pas être bien exécutée. Après la réduction du tellure présent on obtient une chute potentielle assez nette mais toujours plus tard, parce qu'en même temps que le tellure se réduit commence à se réduire aussi le bismuth. Dans un milieu d'acétate cette détermination est absolument impossible pour des raisons qui seront indiquées dans la communication suivante.

II. — *La détermination gravimétrique des tellurates.*

De ce qui a été dit dans le chapitre précédent, on peut déduire facilement les conditions pour la détermination gravimétrique des combinaisons du tellure hexavalent par le sesquichlorure de titane et cela d'autant mieux que le tellure se sépare dans un milieu fortement acidulé par l'acide chlorhydrique sous forme d'un dépôt floconneux et peut être bientôt et facilement filtré.

Le procédé est le suivant. On ajoute à la solution pure du tellurate dans un vase à précipité à peu près 40-50 cc. d'acide chlorhydrique 20 0/0, on dilue avec de l'eau distillée bouillie jusqu'à 150 cc.

(13) H. H. Willard et F. Fenwick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1923, t. **45**, p. 93.
(14) Les mêmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2516.

et en mélangeant on ajoute avec une pipette l'excès de la solution pure du sesquichlorure de titane à 20 0/0 : pour chaque 0gr,1 de Te à peu près 3 cc. On peut naturellement ajouter aussi à une solution des tellurates moins diluée avec de l'eau une solution plus diluée de sesquichlorure de titane, par exemple 1 cc. $TiCl^3$-sol. à 9 cc. de HCl de 20 0/0. On couvre le vase à précipité et on laisse reposer à la température ordinaire 15 à 30 minutes. Ce temps suffit pour que le tellure se réduise en un dépôt floconneux. Le liquide, qui est au-dessus du dépôt doit avoir une couleur violacée cela veut dire qu'il doit contenir un excès de $TiCl^3$; si ce n'est le cas il faut ajouter du sesquichlorure de titane. Ensuite on filtre le tellure réduit sur un creuset en porcelaine à fond poreux, faisant attention qu'il y ait dans le creuset au-dessus du dépôt toujours quelque peu de liquide pour que le tellure humide ne soit pas exposé à l'oxydation de l'air. On fait entrer tout le dépôt dans le creuset à filtration et on lave d'abord avec de l'eau acidulée par HCl et contenant un peu de sesquichlorure de titane, puis on lave avec l'eau seule et enfin avec de l'alcool éthylique. Après ce lavage le tellure séparé est si stable à l'air qu'il peut être séché à 105° jusqu'à poids constant lequel s'obtient après avoir séché 30 minutes. Le lavage avec l'alcool est indispensable parce que le tellure humide s'oxyde à l'air. Les résultats de quelques déterminations sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

TABLEAU II.

Expérience N°	Présence du Te en gr.	Ajouté en gr.	Te trouvé en gr.	Différence en 0/0
1	0,1275	»	0,1279	+ 0,3
2	0,1275	»	0,1272	— 0,2
3	0,1063	»	0,1063	± 0,0
4	0,1063	»	0,1060	— 0,3
5	0,0531	»	0,0530	— 0,2
6	0,0382	»	0,0380	— 0,5
7	0,1063	0,0697 Bi	0,1060	— 0,3
8	0,1063	0,0697 Bi	0,1065	+ 0,2
9	0,1063	0,0558 Fe	0,1062	— 0,1
10	0,1063	0,0697 Bi 0,0558 Fe	0,1061	— 0,1
11	0,1063	0,0636 Cu	0,1341	
12	0,1063	0,0818 Cu 0,0558 Fe	0,1159	
13	0,1063	0,0318 Cu 0,0697 Bi 0,0558 Fe	0,1134	
14	0,1063	0,1450 As	0,1070	+ 0,7
15	0,1063	0,1220 Sb	0,1155	

Selon les expériences précédentes on pouvait présumer que cette détermination peut être pratiquée sans aucune difficulté en présence des sels du bismuth, de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine et du fer, mais qu'elle n'est pas praticable en présence des combinaisons du sélénium, qui se réduisent en même temps, mais pas tout à fait à froid. Mais l'expérience nous a prouvé que cette détermination est impossible en présence des combinaisons de l'arsenic, de l'antimoine et du cuivre. Cela est d'autant plus intéressant que même le sel cuivrique ne se réduit qu'en sel cuivreux dans an milieu aussi fortement acidulé que celui qu'on a employé. Mais en présence de tellurates le cuivre passe toujours dans le précipité comme il résulte des expériences n°s 11, 12 et 13 du tableau suivant. Cela concorde tout à fait avec les observations de MM. B. Brauner et B. Kuzma (12) faites pendant la réduction du tellurite par l'anhydride sulfureux. Comme le cuivre, se comporte aussi l'arsenic quoique pas dans les mêmes mesures. Ses combinaisons ne se réduisent pas dans les conditions indiquées jusqu'au métal, mais elles se réduisent partiellement en présence du tellure. (Exp. n° 14.) L'expérience n° 15 montre les résultats dus à la présence de l'antimoine. On voit donc que la présence de l'antimoine, de l'arsenic et du cuivre fait obstacle. L'acide azotique et les azotates ne doivent pas être présents. On n'a pas pu prouver même des traces de tellure dans les filtrats après la réduction du tellure faite par la méthode indiquée.

Comme il ressort des chiffres indiqués, les résultats de ce dosage ne correspondent pas si bien entre eux et ne sont pas si exacts que ceux du titrage potentiométrique décrit plus haut. La cause est l'oxydation facile du tellure, qui colle contre les parois du vase à précipité et l'adsorption des combinaisons du titane pendant le lavage du précipité. Cependant, la vitesse et la simplicité de ce dosage sont un grand avantage, que n'ont ni l'ancienne méthode gravimétrique ni la méthode potentiométrique si exacte, car cette méthode permet de faire très facilement les déterminations de contrôle, ce qui augmente l'exactitude, et en outre on économise l'évaluation du sesquichlorure de titane, dont la concentration peut rester inconnue.

III. — *La détermination des tellurites.*

Le tellure tétravalent peut aussi être titré, comme il résulte des expériences citées, par le sesquichlorure de titane et cela sous les conditions décrites, c'est-à-dire le mieux dans un milieu d'acide chlorhydrique. En présence de HCl ou de H^2SO^4 le tellure élémentaire se réduit immédiatement au commencement du titrage et ne se dissout pas étant mélangé; en ajoutant encore plus de sesquichlorure de titane le tellure se réduit tout à fait. La marche du titrage est à peu près la même que pour les tellurates et ne diffère qu'en cela que les phénomènes observés au commencement dans l'autre n'ont pas lieu dans ce cas. Donc on peut appliquer tout ce qu'on a dit plus haut des tellurates au tellure tétravalent, à sa chute potentielle et à son potentiel d'inflexion. Par contre, on peut

titrer les tellurites, comme les sélénites, comme l'a démontré O. Tomicek (1), dans un milieu de tartrates à 60° ainsi que dans un milieu fortement acidulé avec pareille exactitude, avec la seule différence que la stabilisation du potentiel dans les environs du point équivalent dure beaucoup plus longtemps. La chute potentielle est cependant beaucoup plus grande. Dans le milieu d'acétates certains phénomènes ont lieu dont on parlera plus tard.

On a employé pour les expériences la solution du tellurite de sodium anhydre de Kahlbaum (Na^2TeO^3) dont le contenu de Te a été dosé par la méthode indiquée dans le chapitre précédent. Ainsi on a trouvé dans une solutiou de 20 cc. de tellurite de sodium : 0gr,0365 et 0gr,0367 Te. Volume de la solution au commencement du titrage : 100 cc.

TABLEAU III.

Titrage : 20 cc. de solution de Na^2TeO^3 (= 0gr,0366 Te) à peu près $n/10$ $TiCl^3$.

Expériences N°	Concentration finale en 0/0	Température	Emploi de sol. de $TiCl^3$ effectif cc.	Emploi de sol. de $TiCl^3$ théorique cc.	Te trouvé en 0/0	Ajoute
1.....	11 HCl	25°	16,40	16,39	100,05	»
2.....	14 —	70	16,42	16,39	100,10	»
3.....	5,5 —	20	16,38	16,39	99,95	»
4.....	5,5 —	70	16,43	16,39	100,25	»
5.....		60	16,46	16,39	100,40	4 gr. d'acide tartrique

Les résultats trouvés prouvent que l'on peut sous les mêmes conditions que celles indiquées pour les tellurates atteindre la même exactitude des résultats de titrage pour les tellurites. La réaction en question on peut exprimer ainsi :

$$TeO^2 + 4HCl + 4TiCl^3 = Te + 4TiCl^4 + 2H^2O$$

Correspond donc 1 $TiCl^3 \div 1/4$ Te ou 1 cc. $n/10$ $TiCl^3$ indique 0gr,003188 Te.

IV. — *Le titrage des sélénates.*

Pour compléter le titrage des sélénites par le sesquichlorure de titane déjà décrit (1 c.) on a essayé de titrer les sélénites avec ce même réactif. Comme il résulte des expériences citées, on peut faire le titrage seulement à la chaleur de 70-80° dans un milieu acidulé. La solution titrée doit contenir au commencement de

l'acide chlorhydrique ou bien H^2SO^4 à peu près 10 0/0, les autres conditions sont les mêmes que pour les tellurates. La stabilisation du potentiel est beaucoup plus lente que pour le tellure et le sélénium réduit colle contre l'électrode comme on l'a déjà remarqué en titrant les sélénites. Le potentiel de l'inflexion dans la solution de HCl 10 0/0 est : + 0,150 volts contre l'électrode saturée de calomel. La solution acidulée ne doit pas bouillir avant l'expérience parce que dans ce cas des quantités remarquables de sélénate se réduisent en sélénite. Pendant les titrages dans de l'acide sulfurique dilué on n'a pas remarqué de chute, qui répondrait à la réduction en sélénium tétravalent. Le liquide se trouble aussi dans ce cas dès le commencement du titrage par le sélénium réduit. Si l'acide sulfurique est plus concentré les résultats sont plus bas. On peut aussi faire le dosage des sélénites dans le milieu de tartrates, mais on ne peut pas titrer ainsi les sélénates, la chute potentielle se présentant plutôt comme on l'a observé en travaillant les tellurates. Les relations dans le milieu d'acétates sont indiquées dans la communication suivante.

On a employé pour les expériences une solution du sélénate de sodium un peu effleuri de Kahlbaum ($Na^2SeO^4 . 10H^2O$) et le sélénium contenu a été dosé. Ainsi on a trouvé dans une solution de 20 cc. du sélénate de sodium à peu près 1/60 molaire : 0gr,0311 et 0gr,0313 de Se, ce qui répond à l'emploi de 23cc,63 de sol. de TiCl exactement $n/10$. Selon cette solution on a calculé la consommation pratique des solutions $TiCl^3$ employées pour les titrages indiqués dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Titrage : 20 cc. à peu près $m/60$ Na^2SeO^4 (= 0gr,03125 Se) $n/10$ TiCl³.

Expériences N°	Concentration	Température	Emploi de $n/10$ $TiCl^3$	Se trouvé en 0/0	Ajouté
1.....	10 0/0 HCl à la fin	70°	23,58	99,79	»
2.....	10 — —	80	23,64	100,03	»
3.....	14 0/0 H^2SO^4 au commencement	70	23,46	99,15	»
4.....	79 0/0 H^2SO^4 au commencement	70	23,21	98,23	»
5.....		70	20,80	88,00	4 gr. d'acide tartrique

Il résulte des expériences indiquées que le titrage se fait le mieux dans un milieu d'acide chlorhydrique. La marche du procédé est la même que pour le titrage des tellurates avec la différence qu'il faut travailler à la température de 60° à 70°.

La réaction qui a lieu on peut écrire ainsi :

$$SeO^3 + 6HCl + 6TiCl^3 = Se + 6TiCl^4 + 3H^2O$$

La correspondanse est donc 1 $TiCl^3$ ÷ 1/6 Se, et 1 cc. *n*/10 $TiCl^3$ indique 0^{gr},00132 Se.

RÉSUMÉ

1. On a étudié potentiométriquement la réduction des tellurites par le sesquichlorure de titane en présence des acides chlorhydrique et sulfurique à des concentrations différentes, puis en présence des tartrates et des acétates. On a trouvé que dans les deux premiers cas — surtout dans la solution d'acide chlorhydrique — la réduction a lieu bientôt et se passe quantitativement, mais dans un milieu tartrique les tellurates ne se réduisent pas complètement. Les phénomènes observés en présence des acétates font l'objet de la communication suivante. On obtient une seule chute potentielle, qui répond à une réduction jusqu'au tellure élémentaire, en titrant le tellurate dans des solutions chlorhydriques. Mais on obtient deux chutes potentielles dans un milieu d'acide sulfurique dilué; la première répond à peu près à une réduction : $Te^{VI} \rightarrow Te^{IV}$, et la seconde exactement au tellure élémentaire.

2. On a indiqué une prescription pour le dosage du tellure dans les tellurites ainsi que dans les tellurates et cela par le titrage potentiométrique et par le dosage gravimétrique du tellure réduit.

3. On a aussi étudié potentiométriquement la réduction du sélénate par le sesquichlorure de titane sous les mêmes conditions que pour le tellure et on a indiqué aussi dans ce cas les conditions pour le dosage du sélénium dans les sélénates. Dans ce cas on n'a pas observé deux chutes potentielles même en présence de l'acide sulfurique (*).

Je remercie M. le Professeur Dr Jean Sterba-Boehm pour les matières pures qu'il a eu l'amabilité de me fournir et surtout pour l'intérêt qu'il a pris à mon travail et pour ses précieux conseils.

(Institut de Chimie pharmaceutique de l'Université Charles, à Prague.)

N° 141. — Sur une nouvelle et très sensible réaction du tellure; par Oldrich TOMICEK.

(11.7.1927.)

1. J'ai expliqué dans le mémoire précédent (1), la marche de la réduction des combinaisons du tellure hexa- et tétravalent par le sesquichlorure de titane, en observant potentiométriquement leur action réciproque sous différentes conditions. La réduction se fait bien

(*) Présenté à l'Académie des Sciences à Prague le 4 mars 1927 par son membre M. Jean Sterba-Boehm.

(1) O. Tomicek, *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 41, p. 1389.

surtout dans un milieu chlorhydrique jusqu'au tellure élémentaire. Cette méthode est par elle-même une réaction très sensible pour le tellure, cela aussi en présence de l'arsenic, ce qui par exemple est impossible avec une solution de chlorure stanneux (réactif de Bettendorf) qui réduit tout l'arsenic présent en même temps

Si l'on ajoute 1 cc. de la solution où ne se trouvent que des traces de tellure (à peu près 0gr,00005 Te) 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré et pur, puis 2 à 3 cc. de trichlorure de titane en solution (dilution d'une solution de $TiCl^3$ pur à 20 0/0, qui est en vente, par l'acide chlorhydrique pur et concentré en relation 1 : 10) le liquide se trouble à la température ordinaire et, après quelque temps, il se forme un précipité noir de tellure. Si l'on chauffe légèrement, la réaction est accélérée. Si la quantité de tellure présent est un peu plus grande que celle mentionnée plus haut le précipité se forme immédiatement. La quantité étant plus petite que 0gr,00005 le liquide se trouble encore mais seulement après une heure. Les sels de l'arsenic (2), du bismuth et de l'étain présents dans la solution ne se réduisent pas jusqu'à la forme métallique, donc ne font pas obstacle. Mais la présence du sélénium, du cuivre, de l'or et des métaux du groupe platinique, qui se réduisent en même temps, est nuisible. Le sélénium se réduit beaucoup plus difficilement que le tellure, plus lentement, en colloïde et sa couleur est rouge.

2. La réaction qui a lieu lors de la réduction du tellure par le sesquichlorure de titane dans un milieu d'acétate est beaucoup plus intéressante et j'en donne ici quelques aperçus préalables.

On ne remarque rien d'extraordinaire pendant la réduction des combinaisons du tellure dans un milieu d'acide chlorhydrique ou sulfurique ou bien d'acide tartrique. Mais si l'on ajoute quelques gouttes de sesquichlorure de titane au mélange des tellurates, d'acétate d'ammonium et d'acide acétique dissous dans l'eau et chauffé à 60°-70°, le liquide se trouble immédiatement et on sent une odeur très pénétrante et désagréable, qui ressemble à celle de l'acide tellurhydrique. Cette odeur devenait insupportable si l'on ajoutait une quantité plus grande de $TiCl^3$. Le tellure réduit réagit dans ce cas probablement avec le sesquichlorure de titane de

(2) Comme l'ont démontré les expériences faites sur le dosage du tellure en présence de l'arsenic, des traces d'arsenic se réduisent en même temps que les combinaisons du tellure, mais cela seulement si le tellure est présent dans la solution. Autrement l'arsenic seul, ainsi que le cuivre, ne se réduit point même si on laisse reposer la solution quelques jours. Donc, la formation du précipité dans ces circonstances est une preuve de la présence du tellure. — Nous pouvons nous persuader de la présence de l'arsenic dans le tellure précipité par la méthode Marsh ou de la manière suivante qu'a bien voulu me communiquer M. le Pr J. Sterba-Boehm : On dissout le tellure réduit dans quelques gouttes d'acide azotique après l'avoir filtré et lavé puis on l'évapore à sec. Puis on le dissout de nouveau dans une petite quantité d'acide azotique et d'eau et on ajoute un peu d'azotate d'argent en solution. On évapore de nouveau et l'on humecte le précipité. Si l'arsenic est présent nous pouvons remarquer des particules brunes d'arséniate d'argent.

manière qu'il se dégage de l'acide telluhydrique gazeux. On pouvait observer en même temps que le bouchon de caoutchouc qui fermait la fiole se couvrait d'une couche légère de tellure élémentaire. C'est pourquoi il n'est pas possible de déterminer quantitativement le tellure dans un milieu d'acétates par le sesquichlorure de titane.

Cette réaction est infiniment intéressante au point de vue théorique et pratique, surtout pour les deux causes suivantes : Premièrement parce que l'acide tellurhydrique se forme ici sous des conditions très simples dans un milieu aqueux directement à partir des tellurates ou des tellurites par l'action d'un fort agent de réduction. La réduction du tellure (Te^{+VI}) hexavalent ne s'arrête pas ici au tellure élémentaire ($Te \pm ^{0}$) mais continue jusqu'au Te^{-II}, comme nous le représentons dans le TeH^2. Ce phénomène n'a pas été remarqué jusqu'ici chez le tellure. Deuxièmement, parce qu'on obtient ainsi une nouvelle et très sensible réaction pour le tellure, qui permet de constater la présence du tellure soit par l'odeur, soit par le *miroir de tellure* même minime, p. ex. : 0^{gr},00001 de Te, de sorte qu'elle approche sensiblement du procédé Marsh, pour l'arsenic. Cela a d'autant pins de valeur que l'on ne connaît pas jusqu'ici beaucoup de procédés sûrs pour l'analyse qualitative du tellure; même l'analyse spectrale n'est pas très sensible à cause du petit nombre et de la faible intensité des lignes.

Comme preuve subjective il suffit d'ajouter à 3-5 cc. de la solution du sel de tellure, la même quantité d'une solution à 50 0/0 d'acétate d'ammonium pur et 2 à 3 cc. de la solution de sesquichlorure de titane qui est en vente et diluée avec l'eau 1 : 10, et de chauffer. On sent immédiatement l'odeur de l'acide tellurhydrique.

Pour obtenir le miroir de tellure distinct on procède ainsi : On se sert d'un ballon de verre, fermé par un bouchon à trois ouvertures. Dans l'une on place un entonnoir à séparation rempli d'une solution de sesquichlorure de titane, dans la seconde un tube, qui amène l'anhydride carbonique, et dans la troisième un autre tube, par lequel s'échappent les produits gazeux ; ce tube est mis en relation avec un court réfrigérant et celui-ci avec un tube en U rempli de $CaCl^2$ et enfin avec un tube mince en verre dur comme on les emploie pour la réaction Marsh. Dans le ballon on verse un mélange de 10 gr. d'acétate d'ammonium, 1 gr. d'acide acétique pur, un peu de solution des tellurites ou tellurates — voire même du tellure réduit — et 30 à 40 cc. d'eau. On chauffe jusqu'à 60-80° et l'on ajoute la solution de sesquichlorure de titane (dilué, comme il est indiqué plus haut). On fait passer un léger courant d'anhydride carbonique par l'appareil. Le liquide commence à mousser et le miroir de tellure se forme après quelques instants dans le tube en verre dur, qui est chauffé par un bec de gaz, soit devant ou derrière la flamme et l'on peut déplacer ce miroir à volonté. Plus on ajoute de solution de sesquichlorure de titane, plus long et distinct est le miroir de tellure obtenu. Le gaz, qui s'échappe avec l'anhydride carbonique colore la flamme en bleu et noircit le papier humecté d'une solution d'azotate d'argent. Ces miroirs donnent toutes les réactions caractéristiques du tellure. Il est arrivé souvent

que, par la seule influence de l'humidité et de la lumière présente le chlorure de calcium dans le tube se soit couvert d'un enduit de tellure, ou bien qu'un miroir de tellure long d'un mètre se soit formé dans le tube par lequel ou a fait passer les produits gazeux de réaction dans le ventilateur.

Dans les expériences suivantes on a tâché de constater si la réaction décrite a lieu aussi en présence d'un mélange d'autres acides faibles et leurs sels. On a observé que ce phénomène a lieu non seulement dans un milieu d'acide acétique et d'acétate, mais aussi dans un milieu d'acide propionique et de propionate, d'acide butyrique et de butyrate, et d'acide valérique et de valérianate. On a obtenu des résultats négatifs en employant les systèmes suivants: formiate d'ammonium et acide formique, oxalate de NH^4 et acide oxalique, tartrate de NH^4 et acide tartrique, citrate de NH^4 et acide citrique et phosphate de NH^4 et acide phosphorique. Le calcul des mélanges mis en réaction fait, on les a laissés après ébullition s'oxyder en repos et on a calculé par colorimétrie le p_H des liquides qui se trouvaient au-dessus des sédiments. Ainsi on a trouvé pour ce p_H dans les systèmes : formiate de NH^4 et acide formique, 3,1; tartrate de NH^4 et acide tartrique, 3,0; phosphate de NH^4 et acide phosphorique, 1,5 et dans les autres moins que 1. Par contre on a trouvé $p_H = 4{,}2 - 5{,}5$ dans tous les mélanges cités où la réaction a lieu. La concentration des ions hydrogène est donc bien plus basse dans ces milieux et le pouvoir de réduction du sesquichlorure de titane plus grande, comme d'ailleurs I. M. Kolthoff (3) l'a déjà montré. Voilà pourquoi la réaction n'a lieu que dans ces milieux et non pas dans d'autres dans lesquels la concentration des ions hydrogène est plus grande. Le pouvoir de réduction du sesquichlorure de titane n'est par suite pas assez grand pour que le tellure déposé puisse être réduit encore plus.

On peut employer à la place de l'acétate d'ammonium, qui lui-même contient assez grande quantité d'acide acétique dans la solution, l'acétate de sodium en ajoutant de l'acide acétique. Les expériences ont montré que l'on peut remplacer aussi le sesquichlorure de titane par un agent réducteur très fort comme le sont par exemple les sels chromeux (Cr^{II}).

3. La formation des produits gazeux (probablement des hydrures volatils) dans un milieu d'acétate de NH^4 et acide acétique par la réduction des éléments en forme élémentaire avec le sesquichlorure de titane se produit aussi, en outre du tellure avec le sélénium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'étain et le plomb. Les produits gazeux résultant du Se, S, P et As se distinguent par une odeur très désagréable; les produit des autres n'ont point d'odeur et leur formation a pu être prouvée seulement par l'identification des miroirs, que l'on obtient par la méthode indiquée plus haut. Le miroir de sélénium est d'un beau rouge, mais les miroirs de l'antimoine, du bismuth, de l'étain et du plomb produits par cette méthode ressemblent en somme à ceux du

(3) L. M. Kolthoff, *Rec. trav. chim.*, 1924, t. **43**, p. 768.

tellure. Toutefois les éléments cités donnent beaucoup moins de produits gazeux que le tellure ou le sélénium.

On pourrait supposer, que cette réduction prolongée du bismuth métallique fraîchement réduit par le sesquichlorure de titane est la cause de la consommation constamment augmentée du sesquichlorure de titane, qu'ont trouvée E. Zintl et A. Rauch (4), pendant leur détermination du bismuth en travaillant dans un milieu d'acétate dans des conditions semblables.

Je continue à étudier les produits gazeux mentionnés, ainsi que quelques antres problèmes qui sont en relation étroite avec cette réaction intéressante et je communiquerai bientôt les résultats obtenus.

RÉSUMÉ.

1. J'ai décrit une réaction qualitative des combinaisons du tellure et du sesquichlorure de titane dans un milieu d'acide chlorhydrique, que l'on peut employer aussi en présence des combinaisons de l'arsenic, du bismuth ou de l'étain et j'en ai déterminé la sensibilité.

2. J'ai indiqué une réaction nouvelle extrêmement sensible des combinaisons du tellure avec des réducteurs puissants ($Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot}$) en présence d'acétate d'ammonium et d'acide acétique, ou en présence de quelques autres acides faibles et leurs sels d'ammonium. Au cours de cette réaction une matière gazeuse d'une odeur très pénétrante se dégage, qui selon toute probabilité est l'hydrogène telluré.

J'ai démontré comment on peut employer cette réaction d'une sensibilité extrême pour déterminer la présence du tellure.

3. Le sélénium, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'autimoine, le bismuth, l'étain et le plomb donnent, dans de pareilles conditions, une réaction analogue, au cours de laquelle se forment des combinaisons hydrogénées de ces éléments mentionnés. Je poursuis une étude détaillée de ces réactions (*).

Je remercie M. le professeur Dr Jean Sterba-Boehm, pour l'intérêt avec lequel il a suivi la marche de ce travail et pour les produits purs, qu'il a eu l'obligeance de m'offrir.

(Institut de Chimie pharmaceutique
de l'Université Charles, à Prague.)

N° 142. — Les anomalies de coloration des sulfocyanates alcalins et du sulfocyanate ferrique ; par M. Ernest KAHANE.

(22.7.1927.)

On connaît depuis longtemps à l'ion sulfocyanique de nombreuses réactions colorées, qui consistent simplement, pour la plupart, en

(4) E. ZINTL et A. RAUCH, *Zeit. anorg. Chem.*, 1924, t. **139**, p. 397 et 1925, t. **146**, p. 291.

(*) Présenté à l'Académie des Sciences, à Prague, le 4 mars 1927, par son membre M. Jean Sterba-Boehm.

une double décomposition avec formation d'une substance vivement colorée : c'est en particulier le cas de la réaction entre les sulfocyanates et les sels ferriques, qui donne naissance au sulfocyanate ferrique rouge sang (Magnanini).

A côté de ces réactions colorées desquelles une explication satisfaisante a été rapidement fournie, il en existe quelques autres dont l'observation n'est pas moins ancienne, mais dont on ne semble pas avoir recherché méthodiquement la cause. Elles donnent lieu à des colorations allant du rose pâle au rouge vif et se produisent lorsque des solutions concentrées de sulfocyanates alcalins sont mises en présence d'acides forts : acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique, etc., ou d'oxydants comme l'eau oxygénée ou l'euu de chlore (1).

On a également remarqué il y a fort longtemps les taches roses ou rouges que les solutions d'acide sulfocyanique ou de sulfocyanates provoquent sur les matières organiques les plus diverses, de provenance animale ou végétale : peau, corne, bois, papier, etc. Une interprétation correcte de ce phénomène a été fournie de bonne heure, et les vieux traités de chimie (Berzélius, Gerhardt) enseignent que ces taches rouges sont dues à la formation de sulfocyanate ferrique aux dépens du réactif employé et des traces de fer contenues dans la matière organique. Miquel (2) a cru infirmer cette explication en montrant que du papier filtre bien blanc et propre, qui lui semblait exempt de fer, donnait encore lieu à une coloration rose par exposition aux vapeurs d'acide sulfocyanique. Le phénomène serait dû, d'après cet auteur, à la formation d'une combinaison spéciale colorée entre la matière organique et l'acide sulfocyanique. Parenti (3) répéta en les précisant les expériences de Miquel. Il ne trouva pas non plus de fer dans les cendres de son papier-filtre, mais il admit, contrairement à Miquel et par de remarquables déductions, que le phénomène observé ne pouvait être dû qu'à du fer contenu dans la matière organique, en traces trop faibles pour être décelé par les moyens analytiques dont il disposait. On sait à présent que la cellulose la plus pure que nous sachions préparer, la cellulose normale de coton retient énergiquement des traces de minéraux, en particulier de fer, et qu'il est impossible de l'en débarrasser sans la détruire.

Plus récemment, on a observé le développement d'une coloration rose ou rouge par exposition à la lumière directe du soleil ou aux rayons ultra-violets artificiels des solutions concentrées incolores de divers sulfocyanates (4). La coloration ainsi manifestée est fugace. Elle disparaît plus ou moins rapidement à l'obscurité, pour reparaître par une nouvelle insolation, et ainsi de suite indéfiniment. On verra plus loin les interprétations que Holmes (5) d'une part

(1) Wurtz, *Dict. Chimie*, t. **5**, p. 95.
(2) Miquel, *Bull. Soc. chim.*, 1876, t. **26**, p. 442.
(3) Parenti, *Gazz. chim. ital.*, 1889, t. **19**, p. 175.
(4) Liesegang, *Eder's Jahrb. photogr.*, 1894, p. 49.
(5) M. Holmes, *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 1690.

Werner et Bailey (6) de l'autre, ont données du développement de cette coloration insolite.

Enfin je me propose de rapprocher de ces phénomènes l'affaiblissement de coloration qui se manifeste avec le temps dans une liqueur de sulfocyanate d'ammonium colorée en rouge par une faible quantité d'un sel ferrique. Ce phénomène, dont on ne semble pas s'être beaucoup occupé jusqu'à présent, est un des obstacles qui s'opposent à l'établissement d'un procédé parfaitement correct de dosage colorimétrique du fer à l'état de sulfocyanate ferrique. Il est considérablement accéléré par une élévation de température, et quelques minutes d'ébullition produisent une véritable décoloration de liqueurs riches en fer qui n'avaient subi aucun affaiblissement sensible de coloration par plusieurs semaines de séjour à la température ordinaire. Contrairement à ce qui est habituellement admis, je n'ai jamais observé après refroidissement, un retour à la coloration initiale, ni même une augmentation appréciable de l'intensité de celle qui subsistait à chaud.

Il faut signaler qu'un phénomène parasite accompagne quelquefois la décoloration de la liqueur et empêche de l'apprécier distinctement. Il se produit surtout dans le cas de solutions concentrées et acides et consiste dans la formation, avec dégagement d'acide cyanhydrique, d'une substance qui colore la liqueur en jaune et finit par se déposer en belles aiguilles jaunes, constituées vraisemblablement par de l'acide persulfocyanique (7).

On peut cependant faire abstraction de cette réaction dans l'étude des phénomènes colorés dont les solutions de sulfocyanates sont le siège : elle prend en effet naissance dans les circonstances les plus diverses, qu'il y ait ou non du fer dans la solution, et se superpose simplement aux réactions que je me propose d'étudier, sans paraître jouer un rôle quelconque dans leur production.

Philip et Bramley, qui ont étudié l'action des sels ferriques sur les sulfocyanates, ont fort bien marqué les caractères de l'affaiblissement progressif de coloration auquel donnent lieu les liqueurs rouges obtenues (8). Ils ont eu particulier noté l'influence considérablement accélératrice de la température et la production, au fur et à mesure de la décoloration, d'un sel ferreux aux dépens du sel ferrique.

J'ai repris les expériences de ces auteurs et ai réussi à noter divers phénomènes intéressants que présentent les liqueurs décolorées. Ces liqueurs, qui deviennent parfaitement incolores au bout d'un temps plus ou moins long, peuvent reprendre tout ou partie de leur coloration initiale sous diverses influences, et en particulier sous celle des agents oxydants et de la lumière directe du soleil. Quant aux acides forts, ils n'agissent que dans la mesure où la solution initiale était elle-même faiblement acidulée, l'addition d'un

(6) Werner et Bailey, *Chem. Soc.*, 1926, t. **129**, p. 2970.

(7) Ces cristaux, insolubles dans l'eau et les acides, se dissolvent dans les alcalis avec dépôt de soufre. La liqueur obtenue présente les réactions des sulfocyanates.

(8) J. C. Philip et A. Bramley, *Chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 795.

excès d'acide ne produisant aucun effet dans une solution déjà fortement acidulée.

L'introduction d'un nouvel excès de sulfocyanate n'entraîne aucune modification des solutions décolorées, mais une trace de sel ferrique provoque immédiatement l'apparition de la coloration caractéristique du sulfocyanate ferrique.

Le passage du fer du maximum au minimum est marqué par l'action du ferrocyanure de potassium qui ne donne plus lieu à aucune coloration alors que le ferricyanure donne dans les liqueurs faiblement acides le précipité bleu caractéristique des sels ferreux. Si la liqueur est fortement acidulée, le ferricyanure de potassium agit comme oxydant : il régénère le sel ferrique et la coloration rouge sang.

Pour corroborer ces résultats, j'ai mis en évidence la stabilité à l'air libre de traces de sels ferreux en présence de sulfocyanate d'ammonium. 10 cc. d'une solution incolore à 50 0/0 de sulfocyanate d'ammonium ont été additionnés de quelques milligrammes de sulfate ferreux parfaitement exempt de sel ferrique. La liqueur obtenue a été conservée dans un placard pendant plusieurs semaines sans manifester la moindre altération. La lumière directe du soleil, les rayons ultra-violets, l'eau oxygénée, l'eau de chlore, les acides forts, donnaient lieu dans cette solution au développement d'une coloration rouge vif qui disparaissait complètement par un séjour prolongé à l'obscurité. La liqueur obtenue est identique à la liqueur primitive qui se trouve ainsi régénérée.

Il était naturel, dans ces conditions, d'attribuer à la présence de traces de fer les phénomènes observés de longue date sur les sulfocyanates du commerce, et d'essayer de déceler des traces minimes de fer dans le réactif même habituellement employé à sa recherche.

A cet effet, j'ai mis au point un mode de recherche du fer extrêmement sensible qui a paru récemment dans les *Annales de Chimie analytique* (9), et que je vais résumer brièvement. Il consiste à rechercher le fer dans les cendres ou l'extrait sec calciné des substances combustibles ou volatiles, en suivant un mode opératoire qui assure à la réaction une grande sensibilité et une spécificité absolue. La substance est évaporée ou calcinée dans une capsule de porcelaine émaillée parfaitement nette. Après refroidissement, on humecte le résidu, qui est parfois imperceptible, d'une goutte d'une solution à 50 0/0 de sulfocyanate d'ammonium, puis d'une goutte d'acide sulfurique à 10 0/0. Le réactif se colore en rose faible sous l'influence de l'acide, mais le fer n'est décelé que si les parcelles de cendres se colorent elles-mêmes en un rouge plus ou moins foncé, mais se détachant nettement sur le fond pâle de la solution (10).

(9) E. Kahane, *Ann. chim. Anal.*, 1927 (7), t. 9, p. 196.

(10) A titre d'indication sur la sensibilité de ce procédé, je signale qu'il m'a permis de retrouver $0^{mgr},0001$ Fe dans $0^{cc},1$ d'eau et $0^{mgr},00005$ Fe dans 5 cc. d'eau, ce qui représente respectivement une dilution du dix et du cent millionième.

J'ai encore pu mettre en évidence le fer contenu dans un fragment

J'ai pu, en appliquant ce procédé, déceler la présence de fer dans beaucoup de produits purs du commerce et plus particulièrement dans tous les échantillons de sulfocyanate d'ammonium que j'ai pu me procurer, y compris dans le produit « pur, pour analyse » de Poulenc.

Il était parfaitement légitime, dans ces conditions, et devant l'identité, à l'intensité près, des phénomènes colorés présentés par les solutions de sulfocyanates du commerce et ces mêmes solutions additionnées de traces de sel ferreux, d'attribuer purement et simplement les phénomènes en question à la présence des traces de fer ainsi mises en évidence.

A titre de confirmation, je jugeais utile de préparer un sulfocyanate d'ammonium exempt de fer, de façon à constater éventuellement l'absence de sensibilité de ce réactif vis-à-vis des oxydants, des rayons ultra-violets et des acides.

J'ai essayé par divers procédés de purifier le produit du commerce, sans obtenir par aucun d'eux un résultat pleinement satisfaisant. Les cristaux obtenus contenaient toujours du fer décelable par mon procédé, et le meilleur moyen de produire un sel parfaitement pnr serait sans doute de partir industriellement de matières premières exemptes de fer, en proscrivant sévèrement tout ustensile en fer de leur manipulation.

Par des cristallisations successives, aussi bien dans l'eau que dans l'alcool ou l'acétone, je n'ai pas réussi à obtenir un produit sensiblement plus pur que le produit primitif.

J'ai essayé de purifier le sel cristallisé en me basant sur la solubilité bien connue du sulfocyanate ferrique dans l'éther, et en le traitant par épuisement au Soxhlet. Si au premier contact, l'éther se colore en rose et entraîne des traces de fer, il n'en est plus ainsi dès le 3e ou le 4e passage sur les cristaux. Une addition d'éther frais provoque alors l'entraînement d'une nouvelle quantité de fer durant les quelques passages qui la suivent. J'attribue cette action à l'insolubilité dans l'éther du fer sous la forme où il existe dans les cristaux incolores du commerce (vraisemblablement à l'état de sulfocyanate ferreux) et à l'action oxydante sur le sel ferreux de l'ozone que l'éther contient presque toujours en quantité appréciable (11).

J'ai alors tenté de faire alterner l'action de l'éther et celle d'un oxydant comme l'eau oxygénée ou les vapeurs nitreuses. Dans ces conditions, il y a malheureusement oxydation de l'acide sulfocyanique lui-même avec formation de composés persulfocyanés qui colorent les cristaux en jaune et s'opposent à l'observation de teintes faiblement rosées.

de 5 mm² de papier-filtre sans cendres Durieux (sorte n° 111, filtration rapide), soit environ 10^{-8} gr. Fe.

(11) Même si le fer se trouvait dans les cristaux à l'état ferrique, son extraction totale par l'éther ou un solvant équivalent serait extrêmement laborieuse et peut-être impossible. K. C. Bailey (*Proc. Roy. Irish Acad.*, t. 37 B, n° 2, déc. 1924) a démontré que le partage du sulfocyanate ferrique entre la couche aqueuse et la couche éthérée, se faisait d'autant plus en faveur de la liqueur aqueuse que la dilution est plus grande.

Enfin, deux procédés m'ont donné de meilleurs résultats, et m'ont permis d'obtenir un sulfocyanate d'ammonium contenant nettement moins de fer que celui dont j'étais parti. Ces deux procédés qui se basent l'un sur la solubilité, et l'autre sur l'insolubilité dans l'éther du sulfocyanate d'ammonium, sont malheureusement d'un rendement déplorable et ne m'ont permis de recueillir que quelques grammes de produit purifié, rendant ainsi impossible un nouveau traitement, qui m'aurait peut-être conduit à un sel suffisamment pur pour ne plus donner aucune réaction colorée.

Le premier de ces procédés consiste dans l'épuisement très prolongé des cristaux du commerce par l'éther à 65°. Il se forme très lentement dans le ballon du Soxhlet une croûte blanche de sel purifié. La solubilité du sulfocyanate d'ammonium dans l'éther étant insignifiante, le dépôt est extrêmement lent.

Le second consiste à étendre d'un grand excès d'éther une solution saturée de sulfocyanate d'ammonium dans l'alcool. Le précipité essoré et séché accuse une teneur en fer beaucoup plus faible que celle du sel initial.

Le procédé de recherche du fer que j'ai décrit plus haut a été employé tout au long de cette étude pour suivre la purification du sulfocyanate d'ammonium et comme il se prête à une interprétation grossièrement quantitative, il m'a permis d'en suivre les progrès.

J'ai ainsi constaté que les cristaux obtenus par ces deux derniers modes de purification possèdent une teneur en fer du même ordre de grandeur, beaucoup plus faible que celle du sel primitif.

La vivacité des colorations obtenues avec ces produits plus ou moins purs s'est révélée remarquablement parallèle à leur teneur en fer. Si une solution à 50 0/0 du sulfocyanate d'ammonium le plus pur que j'aie réussi à préparer se colore encore sous l'influence de la lumière directe du soleil, des oxydants et des acides, la faible intensité de la teinte rose obtenue permet d'affirmer qu'un sulfocyanate parfaitement exempt de fer ne donnera lieu à aucune de ces colorations insolites dont on n'a pu donner jusqu'à présent que des explications peu fondées.

C'est d'ailleurs à ma connaissance seulement de l'action des rayons ultra-violets qu'on s'est efforcé jusqu'ici de donner une interprétation. Je ne trouve pas trace dans la littérature chimique d'un travail tendant à étudier systématiquement les causes de la coloration provoquée dans les liqueurs de sulfocyanates par les acides et les oxydants.

Néanmoins, certains auteurs semblent admettre implicitement que la coloration rose développée par les acides dans leur action sur les sulfocyanates serait tout simplement la couleur propre de l'acide sulfocyanique libéré. Bailey (12), acceptant cette interprétation explique les faciles décolorations et recolorations des liqueurs acidulées par une tautomérisation de l'acide sulfocyanique normal Az≡C-S-H rose en acide isosulfocyanique S=C=Az-H incolore.

Werner et Bailey (13), étudiant la coloration provoquée par la

(12) K. C. Bailey, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 1924, t. **37** B, p. 6.
(13) Werner et Bailey, *loc. cit*

lumière directe du soleil ou celle d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, ont proposé de nouveau la même explication, en suggérant également qu'à défaut de cette tautomérisation problématique, il pouvait y avoir formation réversible d'un complexe coloré entre l'acide sulfocyanique et le solvant, la production ou la décomposition de ce complexe étant accompagnée de la coloration ou de la décoloration de la liqueur (14).

Avant Werner et Bailey, M. Holmes (15) avait essayé d'expliquer l'action des rayons ultra-violets sur les solutions concentrées de sulfocyanates d'ammonium par la réaction réversible :

$$SCAzH \rightleftarrows CAzH + S$$

avec formation d'un sol de soufre colloïdal qui donnerait à la liqueur sa teinte rose. Rien ne permet de justifier une pareille assertion, et les particules ultra-microscopiques observées par Holmes, ainsi que le dépôt jaune qui se forme à la longue dans une solution concentrée exposée aux rayons ultra-violets de courte longueur d'onde, sont certainement constitués par des composés persulfocyanés dont la formation, comme je l'ai marqué est extrêmement fréquente en milieu acide ou oxydant. La formation de ces composés explique d'ailleurs à merveille la présence indiscutable d'acide cyanhydrique dans les liqueurs longuement insolées.

C'est bien à titre d'oxydants indirects que paraissent agir les rayons ultra-violets. On trouve dans l'exposé des recherches expérimentales de Holmes un essai extrêmement suggestif à cet égard : il enferme une solution concentrée de sulfocyanate d'ammonium dans un tube parfaitement vide d'air et il constate que cette solution ne se colore nullement par exposition à la lumière directe du soleil. Il est facile d'interpréter cette expérience en admettant que c'est l'oxygène de l'air, activé par les radiations ultra-violettes qui joue vis-à-vis du fer ferreux le rôle d'oxydant et régénère le sulfocyanate ferrique.

Ainsi la plupart des phénomènes insolites de coloration présentés par les sulfocyanates trouvent leur explication, d'une part dans la présence de traces de fer dans les produits examinés, et de l'autre dans le passage extrêmement facile du fer du maximum au minimum et inversement, en présence d'un grand excès de sulfocyanate. Je n'ai pas réussi à saisir le mécanisme de ce passage du fer de la forme ferrique à la forme ferreuse, mais je ne pense pas qu'il se

(14) Ce n'est qu'après avoir achevé mon travail de laboratoire et seulement en complétant ma bibliographie que le travail intégral de MM. Werner et Bailey m'est tombé sous les yeux. Je ne le connaissais jusque-là que par l'extrait du *Bulletin de la Société chimique* (t. **42**, p. 324, 1927) et j'ignorais l'intention de ces auteurs de poursuivre leur étude précisément dans le sens de la recherche de traces de fer dans le sulfocyanate d'ammonium.

(15) Marshall HOLMES, *loc. cit.*

fasse, au moins pour les faibles teneurs en fer, suivant le schéma indiqué par Philip et Bramley (16).

$$SCAz \rightarrow SO^4H^2 + CO^2 + NH^3$$

où il y a destruction totale de l'acide sulfocyanique, la quantité totale de composés cyanés paraissant être la même avant et après la réduction du fer, accélérée par l'ébullition.

L'hypothèse de l'action des sels ferriques sur les sulfocyanates avec formation d'un complexe où serait engagé le fer ferreux permettrait peut-être d'interpréter correctement la réaction sur les liqueurs décolorées des acides forts non oxydants, comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Ils produiraient alors la rupture du complexe avec mise en liberté du fer ferreux qui retournerait aussitôt à l'état ferrique.

De nombreux acides organiques : acide tartrique, acide citrique décolorent instantanément les solutions ronge sang de sulfocyanate ferrique. Il n'y a pas là réduction, mais vraisemblablement formation d'un complexe organique du fer ferrique. Quant à l'acide phosphorique, il est décrit tantôt comme décolorant les liqueurs rouges, tantôt comme colorant les solutions incolores ; j'ai renoncé à approfondir son mode d'action, tous les échantillons que j'ai pu me procurer contenant du fer en grande quantité.

Je pense avoir ainsi justifié le titre de ce mémoire, et montré que les réactions colorées des sulfocyanates avec les acides, les oxydants et les rayons ultra-violets ne constituent pas des propriétés intrinsèques de ces substances, mais des anomalies dues à la présence fortuite d'une impureté.

N° 143. — Identification et dosage des aldéhydes et des cétones; par M. Stig VEIBEL.

(6.7.1927.)

Pour la recherche des aldéhydes et des cétones, on se sert souvent de la formation de semicarbasones qui, en général, cristallisent bien et peuvent être identifiées par la détermination de leurs points de fusion. Aussi, si l'on jette un coup d'œil dans la littérature sur les indications des points de fusion de telles semicarbazones, on observera que les points de fusion indiqués par des divers auteurs pour une même semicarbazone s'écartent considérablement l'un de l'autre, soit que l'on a employé des préparations d'une pureté insuffisante, soit que l'on s'est servi de modes opératoires tellement différents qu'ils donneront naissance à des écarts de plusieurs degrés. Par conséquent, pour cette recherche, il faut souvent avoir recours à d'autres méthodes, et je vais décrire ci-dessous une méthode bien simple qnl consiste en ie dosage de l'un des trois

(16) PHILIP et BRAMLEY, *loc. cit.*

atomes d'azote introduits dans la molécule par la formation de la semicarbazone.

I. — D'abord j'ai examiné combien le point de fusion dépend du mode opératoire appliqué pour la détermination. Pour ce but j'ai déterminé les points de fusion d'une série de semicarbazones selon trois méthodes.

1° 1-2 mgr. de la substance furent chauffés lentement dans un tube capillaire depuis la température ordinaire jusqu'au point de fusion. L'ouverture des tubes capillaires était d'environ 1 mm., et le chauffage fut effectué dans un appareil de Friedrich rempli d'un hydrocarbure à point d'ébullition élevé. La température s'éleva de 1-2° par minute.

2° L'appareil de Friedrich étant construit de façon qu'il permette d'introduire les tubes capillaires à un moment voulu, on peut effectuer la détermination du point de fusion en plongeant les tubes dans l'appareil préalablement chauffé. On prend alors pour point de fusion la température à laquelle la substance fond en 20 secondes environ (17-23 sec.) après que le tube est plongé dans le bain.

3° A l'aide du bloc Maquenne j'ai déterminé les points de fusion instantanés.

Les méthodes 2 et 3 sont en principe les mêmes qu'une méthode indiquée par Blaise et Luttringer (1) pour la détermination des points de fusion des semicarbazones: ces auteurs recommandent de projeter la substance sur un bain de mercure préalablement chauffé et de noter le degré pour lequel elle fond immédiatement.

Dans le tableau I, on trouvera les points de fusion indiqués dans la littérature pour les semicarbazones examinées et les points de fusion que j'ai trouvés à l'aide des trois méthodes indiquées plus haut. On verra que les méthodes 2 et 3 ont donné des résultats concordants, tandis que la première méthode a donné des points de fusion essentiellement inférieurs à ceux obtenus à l'aide d'autres méthodes. Cela s'explique facilement par une décomposition des semicarbazones due à la durée plus longue du chauffage en appliquant le premier des trois modes opératoires.

II. — Fleury et Levaltier ont (2) montré que l'azote total des semicarbazones ne peut pas être dosé directement par la méthode de Kjeldahl : on trouve des valeurs inférieures aux valeurs exactes. De plus, ils ont montré que l'on peut remédier à cette difficulté en ajoutant des corps réducteurs tels que du zinc et de l'acide benzoïque pendant la décomposition par l'acide sulfurique concentré. D'un autre côté, nous allons voir qu'en omettant tout à fait la décomposition par l'acide sulfurique concentré, on peut parvenir à une détermination de l'un des trois atomes d'azote, en employant la méthode décrite plus loin.

(1) Blaise et Luttringer, *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3), t. 33, p. 818.
(2) Fleury et Levaltier, *Journ. Pharm. et Chim.*, 1924 (7), t. 30, p. 265.

TABLEAU I.

Semicarbazones	Points de fusion indiqués dans la littérature (degrés)	Points de fusion trouvés (degrés)		
		chauffage lent	chauffage rapide	B... de Ma...
Aldéhyde acétique....	162 (1) 163 (2)	163-164°	172°	[illegible]
Benzaldéhyde.........	214 (3) 220 (3) 235 (4) 214-16 (5) 224-25 (6) 222 (7) 221-22 (8) 221 (9) 213 (2) 225 (10)	222-223	233-235	[illegible]
Aldéhyde anisique....	203-04 (11) 204 (12) 203-04 (5) 209 (13) 206 (2)	209-210	218	[illegible]
Nitrobenzaldéhyde-*o*..	256 (14) 242 (5) 256 (2)	245	259	[illegible]
Nitrobenzaldéhyde-*m*.	246 (14) 236 (15) 246 (3, 2)	241-242	250-251	[illegible]
Aldéhyde cinnamique.	215-216 (16) 214 (5) 217 (7) 214-15 (2)	218	222-223	[illegible]
Acétone..............	186-187 (17) 187 (14, 18, 7) 190-191 (19) 187 (20) 186 (2)	187	195	[illegible]
Méthyléthylcétone.....	135-136 (21, 22) 145 (23) 143-44 (24) 135-36 (25) 148 (26) 139 (2) 135 (27)	143	148	[illegible]
Acétophénone.........	195-98 (28) 198-99 (29) 201 (30, 31) 197-98 (32) 203 (5) 206 (33) 195-96 (34) 200-01 (35) 202 (7) 200 (36) 198 (2)	199	210	[illegible]
Ethylphénylcétone....	182 (37) 173-75 (38) 178-79 (39) 176-77 (12) 179-80 (5) 176 (40) 180 (41)	177-178	183	[illegible]
Benzophénone........	164-65 (42) 167 (4)	167-168	170	[illegible]

Masselli a trouvé (3) que l'on peut déterminer deux des trois atomes d'azote de la semicarbazide libre en décomposant la semicarbazide par hydrolyse avec un acide dilué, ce qui donne naissance à la formation d'hydrazine, d'ammoniac et d'acide carbonique, et en déterminant l'hydrazine par oxydation avec de l'acide iodique. Après l'oxydation on peut déterminer le troisième atome d'azote qui se trouve dans l'ammoniac, par distillation du mélange avec un excès d'alcali et titration du distillat.

Cette méthode ne s'applique pas directement aux semicarbazones, car, dans ce cas, l'acide iodique oxydera aussi les aldéhydes et les cétones mises en liberté par l'hydrolyse. Mais si l'on se borne à la détermination du troisième atome d'azote, on peut, comme nous allons le voir, obtenir une détermination applicable pour l'identification des semicarbazones.

Voici le procédé que je puis recommander.

On fait bouillir à reflux, pendant une demi-heure dans un ballon

(3) MASELLI, *Gazz. chim., Ital.*, 1905, t. 35 I, p. 267.

Notes du tableau I.

(1) THIELE et BAILEY, *Lieb. Ann.*, 1898, t. 303, p. 79. — (2) MICHAEL, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1919, t. 41, p. 416. — (3) THIELE, *Lieb. Ann.*, 1892, t. 270, p. 34. — (4) BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), t. 35, p. 589. — (5) KNÖPFER, *Monatshefte*, 1910, t. 31, p. 87. — (6) FREUND et FLEISCHER, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 379, p. 34. — (7) WILSON, HEILBRONN et SUTHERLAND, *Journ. chem. Soc.*, 1914, t. 105, p. 2894. — (8) HESS et FINK, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 1980. — (9) WEERMAN, *Rec. trav. chim.*, 1917, t. 37, p. 24. — (10) FORSTER et SAVILLE, *Journ. chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 759. — (11) WALBAUM, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1903, t. 68, p. 247. — (12) WALLACH, *Lieb. Ann.*, 1904, t. 332, p. 321. — (13) HENDERSON et HEILBRONN, *Journ. chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 1747. — (14) THIELE et STANGE, *Lieb. Ann.*, 1894, t. 283, p. 25. — (15) LAW et PERKIN, *Journ. chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 1635. — (16) YOUNG et WITHAM, *Journ. chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 230. — (17) THIELE et STANGE, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 32. — (18) FAWORSKI, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. 88, p. 684. — (19) CIAMACIAN et SILBER, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 186. — (20) HORRMANN, *Lieb. Ann.*, 1916, t. 411, p. 295. — (21) SCHOLTZ, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 610. — (22) DILTHEY, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2122. — (23) BLAISE et LUTTRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1905 (3), t. 33, p. 818. — (24) PONZIO et CHARRIER, *Gazz. chim. Ital.* 1907, t. 37 I, p. 508. — (25) PICKARD et KENYON, *Journ. chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 1936. — (26) ROBINSON, *Journ. chem. Soc.*, 1916, t. 109, p. 1044. — (27) PRINGSHEIM et GORGAS, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 1564. — (28) STOBBE, *Lieb. Ann.*, 1899, t. 308, p. 124. — (29) BORSCHE, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 4301. — (30) KLAGES, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 2306. — (31) SCHLOTTERBECK, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 482. — (32) STAUDINGER et RUZICKA, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 380, p. 293. — (33) BESCHKE, *Lieb. Ann.*, 1911, t. 384, p. 156. — (34) TRÖGER et BECK, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1913, t. 87, p. 303. — (35) CIAMICIAN et SILBER, *D. ch. G.*, 1918, t. 46, p. 417. — (36) PATERNO, *Gazz. chim., Ital.*, 1914, t. 44 I, p. 157. — (37) BLAISE, *C. R.*, 1901, t. 133, p. 1218. — (38) STOBBE et NIEDENZU, *Lieb. Ann.*, 1902, t. 321, p. 103. — (39) WOLFF, *Lieb. Ann.*, 1902, t. 325, p. 147. — (40) REYNOLDS, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1910, t. 44, p. 329. — (41) KISCHNER, *Journ. russ. phys. Ges.*, t. 45, p. 949; *Chem. Zentralbl.*, 1913, II, p. 2130. — (42) BORSCHE et MERKWITZ, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 3180.

d'Iéna d'un litre, 0,1-0,2 gr. de semicarbazone avec 100 cc. d'eau et 10 cc. d'acide sulfurique concentré. Il faut faire attention que la semicarbazone soit entièrement dissoute et que rien ne se fixe aux parois du ballon. Ensuite on ajoute 0,4-0,5 gr. d'iodate de potassium (ou 10 cc. d'une solution d'iodate de potassium 4-5 0/0) et l'on fait bouillir le mélange jusqu'à ce que la couleur de l'iode ait disparu. Il est très important que la semicarbazone soit complètement hydrolysée avant l'addition de l'acide iodique, car la semicarbazide non hydrolysée, d'après ce qu'indique La Datta (4), peut être oxydée de telle façon que, pour chaque molécule de semicarbazide, on n'obtienne pas exactement une molécule d'ammoniac.

Pour l'hydrolyse des semicarbazones faiblement solubles, il est avantageux de se servir d'uu acide sulfurique plus concentré que celui que je viens de mentionner; p. ex. 30 cc. d'eau et 10 cc. d'acide sulfurique concentré.

Quand la couleur de l'iode a disparu, on dilue avec 200 cc. d'eau, on ajoute 50 cc. de lessive de soude, environ 10 n, et l'on distille comme d'habitude selon le procédé de Kjeldahl. Il suffit de recueillir 150 cc. car des expériences de contrôle où l'on a recueilli 200 cc. ou 250 cc. ont démontré que la quantité totale d'ammoniac se trouve dans les premiers 150 cc. du distillat.

Dans le tableau II, on trouvera les résultats que j'ai obtenus en

TABLEAU II.

Semicarbazones	Substance		Acide chlorhydrique 0.1040 n cc.		Poids moléculaire trouvé		Poids moléculaire calculé
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	
Aldéhyde acétique....	0.1402	0.1009	13.35	9.60	101.1	101.1	101.1
Benzaldéhyde.........	0.1604	0.2405	9.39	14.14	164.3	163.5	163.1
Aldéhyde anisique	0.2390	0.1702	11.90	8.41	193.2	194.5	193.1
Nitrobenzaldéhyde-*o* ..	0.2133	0.2073	10.93	10.04	190.8	193.5	208.1
Nitrobenzaldéhyde-*m* .	0.1663	0.1933	7.66	8.90	208.8	208.8	208.1
Aldéhyde cinnamique.	0.1731	0.1938	8.78	9.84	189.6	189.4	189.1
Acétone..............	0.1051	0.1474	8.73	12.23	115.8	115.8	115.1
Méthyléthylcétone.....	0.2026	0.2061	15.11	15.42	128.9	128.6	129.1
Acétophénone.........	0.1228	0.1012	6.68	5.46	176.8	178.2	177.1
Ethylphénylcétone	0.1960	0.2169	9.85	10.93	191.3	190.8	191.2
Benzophénone	0.1756	0.2362	7.04	9.46	239.8	240.1	239.2

employant la méthode que je viens de décrire. J'ai fait deux expériences pour chaque semicarbazone avec des quantités différentes

(4) LA DATTA, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 1014.

pour mieux manifester l'exactitude de la méthode qui, d'après le tableau, est environ de 0,6 0/0 avec l'exception de la semicarbazone de l'*o*-nitrobenzaldéhyde, qui a donné une valeur tout à fait incorrecte. Cette exception est causé par le fait que, par chauffage en solution alcaline, l'*o*-nitrobenzaldéhyde est scindée avec formation de substantes alcalines volatiles. On l'a prouvé en distillant $0^{gr},1925$ de *o*-nitrobenzaldehyde avec de la lessive; le distillat a consommé $2^{cc},08$ acide chlorhydrique 0,1040 *n*.

Pour préparer les semicarbazones j'ai ajouté une quantité voulue de l'aldehyde ou de la cétone en question (en cas de substances solides, il faut les dissoudre dans un peu d'alcool) à la quantité correspondante d'une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium, qui fut préparée en dissolvant 10 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 10 gr. d'acétate de potassium dans 100 cc. d'alcool dilué. Au cours de quelques minutes, dans la plupart des cas, la semicarbazone commença à se précipiter, mais, pour obtenir une formation de la semicarbazone aussi complète que possible, ce n'est que le lendemain que je l'ai filtrée à la trompe, lavée avec de l'alcool et de l'eau et séchée à l'air. Quant à l'aldehyde acétique et la benzophénone, la formation des semicarbazones fut très lente, de sorte que ce ne fut qu'au bout d'une dizaine de jours que des quantités considérables de semicarbazone furent formées.

Les points de fusion des semicarbazones furent déterminés par chauffage rapide, et comme ils étaient entre les limites des points de fusion trouvés antérieurement, j'ai essayé de déterminer les poids moléculaires d'après la méthode indiquée déjà. Cependant,

TABLEAU III.

Semicarbazones	Poids moléculaire calculé	Point de fusion	Poids moléculaire	Point de fusion	Poids moléculaire
		semicarbazone *purifiée*		semicarbazone *non purifiée*	
Aldéhyde acétique....	101.1	172°	101.1	165-166°	101.1
Benzaldéhyde.........	163.1	234-235	163.9	230	164.2
Aldéhyde anisique....	193.1	218	193.9	209	197.1
Nitrobenzaldéhyde-*o*..	208.1	259	192.2	256	206.1
Nitrobenzaldéhyde-*m*.	208.1	250-251	208.8	247	230.2
Aldéhyde cinnamique.	189.1	222-223	189.5	221	190.7
Acétone..............	115.1	195	115.8	181	137.8
Méthyléthylcétone.....	129.1	148	128.8	143	128.8
Acétophénone.... ...	177.1	210	177.5	201	183.5
Ethylphénylcétone....	191.2	183	191.1	181	191.1
Benzophénone.........	239.2	170	240.0	162-164	246.8

dans plusieurs cas, les poids moléculaires ainsi déterminés s'écartèrent plusieurs pour cent des valeurs calculées. Les semicarbazones en question furent alors purifiées par recristallisation dans l'acool, ou, si elles étaient trop faiblement solubles dans ce solvant, par ébullition radicale avec l'alcool. C'est avec les semicarbazones purifiées d'une telle manière que j'ai obtenu les résultats indiqués ci-dessus dans le tableau II. Dans le tableau III, on trouvera les points de fusion et les poids moléculaires des semicarbazones purifiées et non purifiées. On verra par ce tableau que les points de fusion, tels qu'ils sont indiqués dans la littérature, ne présentent pas de bons critériums de pureté et qu'il faut déterminer les points de fusion par chauffage rapide, par exemple avec le bloc Maquenne. Les points de fusion trouvés doivent alors être essentiellement supérieurs aux points de fusion indiqués.

En terminant ce travail je remercie vivement M. le Professeur Einar Biilmann pour l'intérêt qu'il m'a témoigné et pour les bons conseils qu'il m'a donnés.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague.)

ERRATA

T. **41**, p. 990 — ligne 2, *au lieu de* : cocaïne, *lire* : ψ-cocaïne ;

— ligne 4, *au lieu de* : l'isomère de la cocaïne, *lire* : l'isomère *d* de la ψ-cocaïne ;

— ligne 5, *au lieu de* : isomère 1. *lire* : isomère *l*.

— 4e ligne après la formule, *au lieu de* : *d*-naphtoxyméthylacétate de *l*-diméthylaminoéthyl-, *lire* : *l*-naphtoxyméthylacétate de *d*-diméthylaminoéthyl-.

T. **41**, p. 1051 — ligne 27, *ajouter après* éther acétique : F. 71°.

LE CENTENAIRE
DE LA DÉCOUVERTE DE L'ALIZARINE

Conférence faite au Conservatoire des Arts et Métiers devant la Société chimique de France et la Société de Chimie industrielle le 1er juin 1927.

Par A. WAHL,

Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

Mesdames, Messieurs,

Nous vivons à une époque dont c'est le privilège de pouvoir célébrer le centenaire de découvertes scientifiques et industrielles mémorables qui ont contribué, chacune, à modifier plus ou moins profondément les conditions de notre existence.

C'est ainsi que nous avons déjà assisté à la commémoration du centenaire de la construction des premiers chemins de fer, des premiers ponts suspendus et qu'on va fêter celui de la découverte de la turbine; en ce qui concerne la physique, au centenaire de la découverte de l'électro-aimant par Ampère, de celle de la photographie par Niepce et Daguerre. A la chimie appartiennent les centenaires de la decouverte de la bougie par Chevreul, de la benzine par Faraday, de l'aniline par Unverdorben et bien d'autres encore.

Chacune de ces découvertes a ouvert une voie nouvelle à d'innombrables applications dont les possibilités sont loin d'être épuisées aujourd'hui. C'est donc à juste titre qu'il convient de marquer notre reconnaissance aux hommes éminents à qui nous sommes redevables de ces progrès.

Or, avec l'année 1927, cent ans nous séparent d'une découverte remarquable, qui, par son caractère plus abstrait et plus spécial est moins connue des masses, c'est la découverte de l'alizarine par Robiquet et Colin. En raison de l'énorme importance qui s'attache à cette découverte dans le domaine scientifique, industriel et économique et aussi du fait qu'il s'agit d'une découverte française, j'ai pensé qu'elle ne devait pas passer sous silence et qu'il convenait de consacrer quelques instants à la commémoration d'un tel anniversaire. Le Conseil de la Société chimique de France a été unanime à penser comme moi, et la Société de Chimie industrielle a bien voulu se joindre à nous. Comme d'autre part, j'ai l'honneur

d'occuper au Conservatoire la chaire de Chimie tinctoriale, j'ai voulu associer à cette manifestation notre établissement et ce sont là les diverses raisons pour lesquelles je me trouve ici, devant vous, dans cet amphithéâtre que M. le Directeur du Conservatoire a bien voulu mettre à notre disposition.

Historique.

La garance est, avec l'indigo, une des plus anciennes matières colorantes, puisque déjà Dioscorides et Pline mentionnent qu'elle fut employée par les Egyptiens, les Perses et les Indiens. Depuis cette époque reculée, l'importance de la garance n'avait pas diminué, puisqu'en 1828, Kœchlin-Schouch (1), le doyen des industriels de l'Alsace, s'exprimait ainsi : « De toutes les substances qui servent en teinture, aucune ne mérite autant de fixer notre attention que la garance qui est devenue d'un emploi si général qu'elle forme la base de presque toutes nos teintures. » Et Schutzenberger, dans son magistral *Traité des Matières Colorantes* (2), ajoute : « La garance doit ce succès persistant à la beauté et à la solidité remarquables des teintes qu'elle peut fournir. Elle donne à la fois, par la seule variation des mordants fixateurs, le rouge, le rose, le noir, le violet, le lilas, le puce. Il est permis de prévoir que les articles garancés formeront encore longtemps une des branches les plus intéressantes de l'impression et de la teinture, et que cette précieuse rubiacée ne sera détrônée que par la découverte, encore à faire, de l'alizarine artificielle, c'est-à-dire du principe immédiat qui lui communique ses qualités ».

Ces lignes écrites en 1867, n'ont pas tardé à recevoir une éclatante confirmation, puisque deux ans après Graebe et Lebermann annonçaient avoir réalisé la synthèse de l'alizarine.

La garance est une plante de la famille des Rubiacées, originaire de l'Asie. Elle fut cultivée surtout aux environs d'Andrinople, de Smyrne et dans l'île de Chypre. Les Grecs et les Romains l'ont connue sous le nom d'*erythrodanon* et de *rubia* et l'on admet que le mot français « garance » provient de la corruption du nom *Verantia* ou *Varantia* qu'on donnait à la plante au moyen âge et qui signifie couleur rouge ou vraie couleur. Au temps des Croisades, la culture de la garance fut introduite en Italie, mais il semble que déjà en l'an 700, on vendait à Saint-Denis et dans les environs de Paris, de la garance et des étoffes teintes avec cette substance. Après Charlemagne la garance disparut de France pour ne réapparaître que bien plus tard. Vers le milieu du XVe siècle, les Hollandais et les Allemands introduisirent la culture de la garance. Charles-Quint la fit planter en Alsace et Colbert à Avignon, en 1666.

Mais les origines de la culture en Provence sont assez obscures, puisque d'après une autre version, on attribue l'introduction de la garance en Alsace à un cultivateur de Haguenau, appelé Franzen en 1760, et à un Arménien, Joseph Althen, originaire des environs

(1) KOECHLIN SCHOUCH, *Bull. Soc. Industrielle de Mulhouse*, t. 1, p. 1??.
(2) SCHUTZENBERGER, *Traité des Mat. colorantes*, 1867, t. 2, p. 69.

d'Ispahan, les premiers essais de culture à Avignon, en 1756. Sous Louis XVI, le secrétaire d'Etat Bertin fit venir des semences de Chypre et les distribua en Provence et en Alsace.

Grâce au climat et au terrain très favorables, ces cultures prirent un grand développement, de telle sorte qu'en 1789 la valeur de la production de la Provence s'élevait à plus de 3 millions de francs, et que l'Alsace exportait en 1790, 2.500.000 kgs de garance. Sous la République et le premier Empire, ce développement subit un temps d'arrêt, et il devint de nouveau nécessaire d'importer de la garance de Hollande pour couvrir la consommation des teinturiers. Cette consommation s'accrut encore sous Louis-Philippe qui, pour protéger la culture de la garance, habilla l'armée française avec des pantalons rouges. Cette pratique ne cessa que vers 1915, époque à laquelle on remplaça la couleur rouge des uniformes par celle du gris ou du kaki. Mais en 1853, la France devait encore importer 1.710.346 kgs de garance étrangère et l'on estimait en 1868 que la récolte de la garance pour l'ensemble des pays producteurs s'élevait à 70.000 tonnes.

Préparation de la garance.

La garance est une plante dont la tige, assez longue, porte des fleurs et des baies qui sont d'abord rouges, puis noires. La matière colorante est exclusivement contenue dans la racine de la plante, et par suite, la garance du commerce est constituée par la poudre préparée par une mouture des racines desséchées. Ces racines portent le nom d'*alizaris* ou *lizaris*; et dans la Vaucluse où la culture s'étendait sur des marais desséchés appelés paluds, on appelait la racine de garance *alizarls paluds*.

Aussitôt après l'arrachage, les alizaris sont séchés à l'air puis mis en magasin et finalement moulus par des moulins. Cependant, cette opération n'est possible qu'après dessiccation complète dans des étuves. La poudre est ensuite blutée, et suivant la nature du produit, la garance ainsi préparée portait, dans le commerce, des désignations diverses, SF (surfine), FF (fine), MF (mi-fine), O, CF, CFO, SSF, etc. (1).

Les matières colorantes de la garance.

Les propriétés si particulières de la garance avaient attiré l'attention des chimistes dès que la chimie eut été constituée en un corps de doctrine. Mais le but de la chimie dans cette période de début résidait dans la séparation des principes immédiats et dans la détermination de leur composition élémentaire. Lavoisier, en effet, avait défini le but de la chimie en ces termes célèbres : « La chimie en soumettant à des expériences les différents corps de la nature a pour objet de les décomposer et de se mettre en état d'examiner séparément les différentes substances qui entrent dans leur combinaison. La chimie marche donc vers son but et vers sa

(1) Persoz, *Traité de l'impression des tissus*, t. 1, p. 462.

perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore » (1). Ainsi, comme pouvait le dire Dumas : « La chimie était alors la *Science de l'analyse* » (1859).

Aussi, voyons-nous tour à tour les maîtres de l'époque, Berthollet, le célèbre Watt (2), Chaptal (3), Hausmann (4), Gren Woyler et Vitalis, Bartholdi (5), Koechlin (6), Kuhlmann (7), publier le résultat de leurs travaux effectués dans le but d'isoler les principes contenus dans les alizaris ou dans la garance.

Cependant, il faut l'avouer, tous ces travaux n'avaient pas apporté une grande clarté dans la question. Watt avait montré que selon toute probabilité, la garance renferme au moins deux produits colorants qu'il décrivait comme étant l'un fauve et l'autre pourpre. Mais un fait important avait cependant été reconnu par Koechlin, c'est que la racine de garance fraîche n'a pas les mêmes propriétés que la garance sèche et pulvérisée. La racine fraîche fournit par compression une liqueur jaune, acide, qui rougit à l'air. D'autre part, au point de vue des propriétés tinctoriales, on savait que les racines fraîches donnent des teintures bien moins intenses que les parties desséchées.

Ce fait dont nous verrons plus loin l'explication fut vérifié par Decaisne (8) qui observa aussi la transformation que subit le suc de la racine fraîche; il décrivit également la précipitation progressive d'un colorant rouge insoluble.

Enfin, les teinturiers savaient bien que la garance pour acquérir sa plus grande intensité tinctoriale a besoin de subir un commencement de fermentation.

C'est seulement en 1823 que Kuhlmann publia une analyse complète de la garance. Le procédé d'analyse immédiate qu'il employa est le suivant : la garance moulue est mise à macérer dans l'eau froide pendant 24 heures, elle est retirée et mise à bouillir avec une nouvelle quantité d'eau. Cette décoction filtrée est additionnée d'une faible proportion d'acide sulfurique qui précipite des flocons orangés, ceux-ci sont filtrés, lavés et ils constituent suivant Kuhlmann la matière colorante rouge de la garance. Pour l'obtenir pure, ce précipité est dissous dans l'alcool absolu et la liqueur additionnée de carbonate ou de bicarbonate de potasse, ce qui provoque une coloration rouge cramoisi intense. En filtrant à nouveau et abandonnant à la cristallisation, Kuhlmann obtint de petits cristaux en feuilles de fougère dont il a décrit les propriétés (9).

Cette description parut insuffisante à Robiquet, alors professeur

(1) Lavoisier, *Traité de Chimie*, 1793, t. 1, p. 193-194.
(2) Watt, *Ann. de Chimie*, t. 4, p. 104, 159.
(3) Chaptal, *Ann. de Chimie*, t. 62, p. 294.
(4) Haussmann, *Ann. de Chimie*, t. 76, p. 14.
(5) Bartholdi, *Ann. de Chimie*, t. 12, p. 74.
(6) Koechlin-Schouch, *Bull. Soc. Industrielle de Mulhouse*, t. 1, p. ?? et 194.
(7) Kuhlmann, *Ann. Chim. Phys.* (2), p. 225.
(8) Decaisne, *Journ. pharm. Ch.*, t. 24, p. 424.
(9) Kuhlmann, *Ann. Chim. Phys.*, t. 24, p. 225.

à l'Ecole de pharmacie de Paris qui, en collaboration avec Colin, entreprit de répéter les travaux de Kuhlmann afin d'examiner les cristaux qu'il avait obtenus. Or, il lui fut impossible de reproduire cette préparation. « Bien que nous nous soyons attachés, disent-ils, à répéter scrupuleusement le procédé indiqué par M. Kuhlmann, nous n'avons pu réussir à obtenir les cristaux dont il a fait mention... Nous devons ajouter encore que nous avons répété à diverses reprises ce procédé et que, quelque précaution que nous ayons pu prendre, soit pour la saturation, soit pour son évaporation. nous n'avons jamais pu apercevoir les cristaux de M. Kuhlmann. Nous sommes fort éloignés néanmoins d'apporter le moindre doute sur la vérité du fait, mais comme il est à notre connaissance que d'autres chimistes ont également échoué dans cette expérience, il est à présumer que l'auteur a omis de citer quelques circonstances essentielles au succès de son opération. » (1).

Travaux de Robiquet et Colin.

Cet échec engagea Robiquet et Colin à imaginer un autre mode de séparation et le 6 novembre 1826, ils communiquèrent à l'Académie des Sciences, la découverte du principe colorant de la garance, à l'état cristallisé, auquel ils donnèrent le nom d'*alizarine*. Nous sommes donc en retard de quelques mois pour commémorer cette importante découverte. Toutefois le mémoire complet intitulé : *Recherches sur la Matière Colorante de la Garance*, n'a paru qu'au début de 1827, c'est-à-dire qu'il y a presque exactement cent ans.

Le procédé employé par ces savants diffère sensiblement de ceux utilisés par leurs devanciers et son application n'est que le résultat de remarques fort judicieuses qui montrent chez Robiquet une grande puissance d'observation. Jusque là, pour extraire la matière colorante, on conseillait de macérer d'abord la garance dans beaucoup d'eau froide, puis de l'épuiser à l'eau bouillante (Kuhlmann) ou bien de la laver successivement à l'eau, à l'eau alcaline, à l'eau chaude, enfin de la macérer dans l'alun qui dissout la matière colorante (Mérimée).

Partant de cette idée que, puisque les teinturiers se servent de la garance sans avoir recours à tous ces lavages préliminaires et interminables, c'est une preuve que les premiers bains eux-mêmes contiennent une grande quantité de la matière colorante essentielle de la garance. Et pourtant le procédé Mérimée montrait la faible solubilité de la garance dans l'eau.

« Or, écrivent Robiquet et Colin, tous ceux qui ont l'habitude des analyses végétales savent combien, en pareil cas, la proportion du véhicule a d'influence sur la solubilité réciproque des principes, et personne n'ignore par exemple, que tel corps peu soluble dans l'eau lorsqu'il est isolé, pourra être enlevé en plus grande proportion dans une petite quantité de véhicule, par cela seul que les principes solubles qui l'accompagnent agiront plus fortement,

(1) Robiquet et Colin, *Ann. Chim. Phys.*, 1827, t. 34, p. 229.

alors qu'ils se trouveront dans un plus grand état de concentration ».

Partant de là, ils ont fait macérer la garance pendant très peu de temps dans une petite quantité d'eau froide (3 parties) et l'ont immédiatement filtrée sur une toile. L'extraction du colorant pur de cette solution a présenté des difficultés considérables et pour un peu ils allaient abandonner la continuation de ce pénible travail

« Enfin, après des essais multipliés que nous nous garderons de rapporter ici, nous nous trouvions tellement rebutés par ce long et inutile travail que nous étions, comme il est arrivé à tant d'autres. sur le point de tout abandonner, alors qu'il nous vint dans l'idée d'étudier l'action de la chaleur sur notre précipité et cette fois, nous eûmes le bonheur inattendu d'obtenir un résultat qui vint ranimer et notre zèle et nos espérances ».

En effet, ils réussirent à obtenir par sublimation un produit cristallisé en aiguilles rouges, présentant les caractères tinctoriaux de la garance et auquel ils donnèrent le nom d'*alizarine*.

Mais en étudiant la séparation de la matière colorante par la solution d'alun, ils observèrent un second colorant dont la solubilité est bien plus grande dans l'alun et auquel ils donnèrent le nom de *purpurine*.

Les conséquences pratiques de ce travail furent l'élaboration de procédés d'extraction industrielle de l'alizarine pour fabriquer des produits plus riches.

C'est ainsi qu'en mai 1828, Lagier, Robiquet et Colin prirent un brevet pour la préparation d'un produit appelé *garancine*, qui repose sur le fait que l'acide sulfurique assez concentré dissout les colorants de la racine de garance et laisse le ligneux et les matières pectiques, charbonnées, insolubles.

Plus tard, en 1851, Pincoff et Schunck, de Manchester, fabriquaient une garance très pure et très concentrée, la *Pincoffine*, obtenue en soumettant la garancine à l'entraînement à la vapeur surchauffée. Enfin, la *fleur de garance*, fut préparée en 1851 par Julian et Roquier, à Avignon, en traitant la poudre de garance par un acide étendu puis, après lavage, en faisant fermenter le résidu. Celui-ci après compression était séché. On recueillait ainsi, au départ de 100 kg. de garance environ 45-60 kg. de fleur de garance et 10 litres d'alcool.

L'alizarine existe-t-elle à l'état libre dans la garance ?

Avec la découverte de l'alizarine par Robiquet et Colin, la composition des principes de la garance avait fait un grand pas, mais elle n'était pas résolue d'une manière définitive. En effet, on savait par les expériences de Koechlin et de Decaisne que la matière colorante n'existe pas dans les alizaris frais, mais qu'elle ne se développe qu'à la dessiccation ou bien au contact de l'air et aussi après un commencement de fermentation.

Kuhlmann avait isolé à côté de divers colorants une substance jaune possédant une saveur à la fois amère et sucrée, qu'il avait appelée *xanthine*, et dont la quantité différait suivant la provenance

de la garance. Runge (1) avait trouvé ce même produit jaune dans la garance de Hollande. En 1848, Higgin (2) constate que la garance traitée par l'eau froide donne une solution jaune dont la saveur est très amère, mais en conservant cette dissolution ou en la chauffant vers 50°, elle perd ses caractères, et il se forme alors un précipité floconneux qui possède les propriétés tinctoriales de l'alizarine. Il en conclut que la xanthine avait dû subir une transformation et que l'alizarine avait dû se former sous l'influence d'un ferment contenu dans la garance

Ce même principe jaune et amer fut isolé plus tard par Schunck (3) et appelé par lui *Rubian*. Le procédé qu'il employait est assez curieux, il consistait à épuiser la garance par l'eau chaude et à fixer le rubian sur du noir animal qui est ajouté à la liqueur; il suffit ensuite d'épuiser celui-ci avec de l'alcool bouillant pour obtenir une solution jaune qui évaporée, donne le rubian à l'état amorphe. Les réactions du rubian sont fort complexes, l'ébullition avec les acides minéraux étendus donne un précipité formé par de l'alizarine, un autre colorant, appelé *rubianine* et deux résines α et β.

La même transformation a lieu sous l'influence d'une substance qui s'extrait de la garance par l'eau tiède et précipitation par l'alcool et à laquelle Schunck a donné le nom de *érythrozyme*. Ces propriétés laissaient entrevoir que le rubian est un glucoside, c'est-à-dire la combinaison d'un sucre avec l'alizarine.

Cette opinion fut d'ailleurs confirmée par Rochleder qui réussit, en passant par l'intermédiaire du sel de plomb, à isoler le rubian sous forme cristallisée. Ce produit fut appelé *acide rubérythryque*, et il fut démontré que sous l'influence des acides il est dédoublé en un sucre et en alizarine. Ceci fut confirmé d'une manière définitive par Liebermann et Bergami en 1888.

Composition de l'alizarine et de ses dérivés.

Bien que Robiquet et Colin eussent isolé l'alizarine cristallisée en 1826, il s'écoula près de dix ans jusqu'à ce que Robiquet en publia la composition, en 1833 (4). Il faut attribuer la longueur de ce délai à la minutie que ce savant apportait à ses recherches. Dans son mémoire de 1835, il décrit avec un soin particulier les détails de la purification de l'alizarine avant l'analyse. « J'ai fait cette analyse, dit-il, un très grand nombre de fois, par des moyens différents et à des époques fort éloignées les unes des autres; j'en ai trouvé les résultats assez concordants, et je les présente avec confiance ».

Et effectivement, les chiffres trouvés par Robiquet pour la composition centésimale :

C = 71.06
H = 3.74
O = 25,19

(1) Runge, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 5, p. 362.
(2) Higgin, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 46, p. 1.
(3) Schunck, *Ann. Ch. Pharm*, t. 46, p. 175; t. 81, p. 336; t. 87, p. 344.
(4) Robiquet, *Journ. de Pharm.*, août 1835, p. 587.

étaient parfaitement corrects, comme on le verra plus loin, mais à cette époque, le poids atomique du carbone était inexact. De telle sorte que Robiquet fut conduit à la formule $C^{37}H^{24}O^{10}$ qui, traduite en notation atomique, devenait $C^{37}H^{48}O^{10}$.

Dans la suite, l'alizarine extraite de la garance par des procédés plus ou moins différents fut soumise à de très nombreuses analyses par Debus (1), Schiel (2), Rochleder (3), Schunck (4), etc. Voici les chiffres obtenus, tels qu'ils ont été relevés par Gerhardt (5) :

	Robiquet (6)	Schunck				Debus		Rochleder
C...	69.72	69.48	69.73	69.4	69,6	68.95	68.98	67.93
H...	3.74	3.75	3.74	4.4	4.3	3.79	3,78	3.77

A l'aide de ces chiffres on obtient les formules suivantes :

Debus...............	$C^{30}H^{20}H^{9}$		
Rochleder..............	$C^{60}H^{38}O^{19}$		
Schunck...............	$C^{14}H^{10}O^{4}$	ou	$C^{14}H^{8}O^{4}$

Enfin, l'analyse du rubian et de l'acide rubérythrique avait donné des chiffres assez voisins :

	Rubian (Schunck)				Ac. rubérythrique (Rochleder)
C.......	54.89	54.79	54.78	54.84	58.54
H.......	5.41	5.48	5.71	5.66	5.16

Malgré tous ces travaux, la question était loin d'être éclaircie elle allait même s'obscurcir de plus en plus et dans son célèbre *Traité de Chimie Organique*, Gerhardt pouvait écrire en 1854 « l'histoire des principes colorants de la garance est encore enveloppée d'obscurité et l'on est loin de connaître, avec précision, les relations chimiques qui rattachent entre elles les nombreuses substances qui ont été obtenues avec cette racine ».

C'est qu'en effet, une réaction découverte par Schunck a dominé pendant 20 ans l'histoire de la composition de l'alizarine et a conduit à des conceptions erronées.

En 1848, Schunck, en oxydant l'alizarine par l'acide nitrique obtint un acide qu'il appela *acide alizarique* et dont les analyses le conduisirent à la formule $C^{14}H^{10}O^{7}$. Mais Gerhardt soupçonna que cet acide devait être identique avec le produit d'oxydation de la naphtaline découvert par Laurent en 1836 et appelé acide phtalique de formule $C^{8}H^{6}O^{4}$ (7). L'identité de ces deux acides fut effective-

(1) Debus, *Ann.*, t. 66, p. 351.
(2) Schiel, *Ann.*, 1846, t. 60, p. 79.
(3) Rochleder, *Ann.*, t. 80, p. 321; t. 82, p. 205; *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 385; t. 56, p. 85.
(4) Schunck, *Ann.*, t. 66, p. 175; t. 81, p. 336; t. 87, p. 344.
(5) Gerhardt, *Chimie organ.*, 1854, t. 3, p. 502.
(6) Chiffres corrigés d'après le vrai poids atomique du carbone déterminé par Dumas et Stas.
(7) Laurent, *Ann. Chim. Phys.*, 1836, t. 61, p. 113.

ment démontrée en 1850 par Wolff et Strecker (1). De plus, ils insistèrent sur la grande analogie qui existe entre l'alizarine et un acide obtenu par Laurent en oxydant le chlorure de chloronaphtaline par l'acide nitrique et appelé acide chloroxynaphtalique de formule $C^{10}H^5ClO^3$. Ces chimistes, s'appuyant sur cette analogie proposèrent alors pour l'alizarine, la formule $C^{10}H^6O^3$ qui pouvait aussi concorder à la rigueur avec les chiffres analytiques que Schunck avait obtenus pour l'alizarine sublimée (2) :

	Trouvé	Calculé pour $C^{14}H^{10}O^4$	$C^{14}H^8O^4$	$C^{10}H^6O^3$
C	69.73	69.4	70.0	68.96
H	3.71	4.13	3.33	3.45

Il en résulta que tout le monde se mit d'accord pour considérer désormais l'alizarine comme un dérivé de la naphtaline et pour admettre que l'acide chloroxynaphtalique n'était pas autre chose que de la chloroalizarine ainsi que l'indiquent les deux formules :

$$C^{10}H^6O^3 \qquad C^{10}H^5ClO^3$$

Cette opinion était tellement enracinée dans l'esprit des chimistes de cette époque qu'une nouvelle tentative faite par Schunck en 1852 (3), en faveur de sa formule $C^{14}H^{10}O^4$, n'eut aucun écho.

La synthèse chimique.

Mais, entre temps, la chimie organique avait progressé rapidement et les idées sur les buts de la science s'étaient profondément modifiés.

Science essentiellement analytique dans la première moitié du 19e siècle, elle se contentait de la caractérisation des principes immédiats que nous offre la matière vivante, végétale ou animale. C'est ainsi que nous avons vu Robiquet et Colin isoler la garance et signaler la purpurine dont l'étude fut longue et la nature fort discutée. Mais les mérites de Robiquet ne s'arrêtent pas là. Déjà en 1805 avec Vauquelin, le premier Directeur de l'Ecole de Pharmacie, il isola l'asparagine dans les asperges; en 1817, il caractérisa la narcotine, et en 1832, il découvrit la codéine, en 1820 la caféine. Enfin. en même temps qu'il publiait l'analyse de l'alizarine, il y joignait aussi celle de l'orcine qu'il avait isolée des lichens qui fournissent l'orseille. De même la composition de l'indigo était établie par les travaux de Dumas, Laurent et Erdmann. Mais les préoccupations des savants n'allaient pas au delà de ces limites et lorsque celles-ci étaient atteintes leur tâche était terminée.

Pourquoi cette différence entre la chimie organique qui s'arrêtait à l'analyse alors que la chimie minérale plus ambitieuse, reproduisait par la combinaison des éléments, la substance dont l'analyse

(1) Wolff et Strecker, *Ann.*, 1850, t. 75, p. 12.
(2) Schunck, *Moniteur Scientifique*, 1869, p. 463.
(3) Schunck, *Ann. d. Chem.*, 1852, t. 81, p. 348.

lui avait révélé la composition? C'est qu'alors le travail de reconstitution était réputé impossible lorsqu'on s'adressait aux principes immédiats extraits des êtres organisés. Seule une force mystérieuse et non encore soumise à la volonté du chimiste, la *force vitale*, était capable de réaliser la combinaison des éléments qui forment les composés organiques. Gerhardt exprimait les idées de cette époque par cette phrase lapidaire, célèbre : « Le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante; il brûle, détruit, opère par analyse : la force vitale seule opère par synthèse et reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. »

Wöhler en 1828 avait pourtant observé ce fait capital que l'on peut obtenir l'urée au moyen du cyanate d'ammoniaque mais ce fait isolé était resté sans portée. Il appartient à Marcelin Berthelot d'avoir renversé la barrière qui séparait ainsi les deux chapitres de la science chimique. En créant la *synthèse organique*, en montrant la généralité indéfinie de ses méthodes, il entrait dès le milieu du siècle dernier dans l'immortalité.

Ainsi, la chimie cessait d'être la science de l'analyse. Comme l'écrivait Berthelot (1), « cette définition est incomplète, elle laisse de côté la moitié du problème. En effet, lorsque nous avons pénétré dans l'essence des corps pondérables par la voie des décompositions successives, nous sommes conduits à recomposer ce que nous avons séparé, à refaire les corps que nous venons de détruire, c'est cette puissance de formation synthétique qui assigne à la chimie son caractère véritable; c'est elle qui la distingue des autres sciences naturelles fondées sur une pure anatomie, et qui lui assure un plus haut degré de certitude. On voit son point de départ, cependant, ce n'est pas l'analyse qui en marque le but et la destination : la chimie est aussi la *science de la synthèse.* »

Reportons-nous à l'influence exercée par ces idées nouvelles sur l'alizarine. Du moment que la formule $C^{10}H^{6}O^{3}$ en faisait un dérivé de la naphtaline, rien ne devait plus s'opposer à ce qu'on put remonter de la naphtaline ou d'un de ses dérivés à l'alizarine par une synthèse convenablement conduite. C'est en effet ce qui fut tenté d'abord par Strecker qui chercha à transformer l'acide chloroxynaphtalique en alizarine par réduction; on devrait en effet pouvoir réaliser la réaction :

$$C^{10}H^{5}ClO^{3} + H^{2} = HCl + C^{10}H^{6}O^{3}$$

Ses efforts restèrent vains. En 1861 (2), Roussin pensa réaliser la synthèse de l'alizarine en soumettant la dinitronaphtaline à l'action de l'étain et de l'acide sulfurique. Il obtint une matière colorante cristallisée ressemblant à l'alizarine, mais dont les propriétés tinctoriales étaient très différentes. Il admit que c'était un composé très voisin de l'alizarine, mais on reconnut plus tard qu'elle était très différente. La *naphtalzarine* sur laquelle Roussin avait fondé de grandes espérances tomba finalement dans l'oubli jusqu'à ce qu'en Allemagne on réussit à la transformer en colorants importants.

(1) *La synthèse chimique*, p. 1.
(2) ROUSSIN, *C. R.*, 1861, t. 52, p. 968, 1034, 1177.

Finalement Roussin qui était professeur au Val-de-Grâce n'en retira que la Croix de la Légion d'honneur.

Enfin en 1868, un composé répondant à la formule supposée de l'alizarine $C^{10}H^6O^3$ fut préparé par Martius et Griess (1). Si ce composé présentait des caractères nettement différents de l'alizarine, il lui ressemblait cependant par quelques propriétés chimiques.

La question de la synthèse de l'alizarine serait sans doute demeurée longtemps sans solution, sans une découverte d'une immense portée et qui eut un retentissement extraordinaire.

Synthèses de Graebe et de Liebermann.

Le 24 février 1868, deux jeunes chimistes, Liebermann et Graebe annonçaient à la Société chimique allemande qui venait d'être fondée à Berlin par Hofmann, qu'en distillant l'alizarine avec du zinc en poudre dans un courant d'hydrogène, ils avaient isolé un carbure cristallisé. Contrairement à l'opinion régnante ce carbure n'était pas de la naphtaline $C^{10}H^8$, mais sa formule $C^{14}H^{10}$ l'identifiait avec un autre carbure appelé *anthracène.*

Ce carbure, découvert dans les dernières fractions des huiles de goudrons par Dumas et Laurent en 1832, avait été appelé d'abord para-naphtaline, mais plus tard Laurent, qui en fit l'étude, lui donna le nom d'anthracène, qu'il a conservé. C'est seulement 25 ans plus tard que Fritsche (2) en 1857 lui donna la vraie formule $C^{14}H^{10}$ et décrivit sa combinaison avec l'acide picrique, cette composition fut confirmée par Anderson (3), par Limpricht (4) en 1865, et la même année par Berthelot qui en fit la synthèse en condensant le styrolène avec la benzine.

Mais il n'était pas encore admis que ces divers carbures ainsi produits fussent identiques et c'est encore Berthelot qui démontra cette identité et qui découvrit la purification de l'anthracène et ses propriétés.

Aussitôt cette réaction de Graebe et Liebermann connue, Berthelot (5) répéta cette expérience, en reconnut l'exactitude et vérifia que le carbure ainsi obtenu était véritablement identique avec l'anthracène retiré du goudron et celui produit par synthèse.

Ainsi il était définitivement établi que l'alizarine de Robiquet et Colin est un dérivé de l'anthracène. Dès lors sa formule devait contenir le même nombre d'atomes de carbone que l'anthracène, c'est-à-dire 14; sa formule devenait donc $C^{14}H^8O^4$ et l'on s'aperçut alors que plus de 30 ans auparavant les analyses publiées par Robiquet correspondaient exactement à cette formule, de même, d'ailleurs, que celles de Schunck, Debus et autres.

Cependant, si comme on vient de le voir, la détermination de la composition élémentaire et sa traduction par une formule chimique

(1) MARTIUS et GRIESS, *Ann. Chem.*, 1865, t. **134**, p. 376.
(2) FRITZSCHE, *Bull. Soc. chim.*, 1867 (1), t. **8**, p. 191, 192, 195.
(3) ANDERSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1867 (1), t.7. p. 228, 279, 283.
(4) BERTHELOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1867 (1), t. **8**, p. 225, 331.
(5) BERTHELOT, *Bull. Soc. Chem.*, 1868 (1), t. **9**, p. 297.

constitue une donnée capitale, la tâche du chimiste n'est pas encore terminée quand il a atteint ce résultat. Il lui faut reconnaître non seulement combien il y a d'atomes élémentaires, mais encore et surtout la manière dont ils sont liés entre eux. C'est seulement alors que, connaissant cette architecture atomique, ou *formule de constitution*, il pourra essayer de reconstruire cet édifice et ceci c'est l'affaire de la synthèse.

Or, en même temps que Graebe et Liebermann annonçaient que l'alizarine et la purpurine sont les dérivés de l'anthracène ils émettaient des hypothèses sur leur constitution. Celles-ci résultaient d'observations qu'ils avaient eu l'occasion de faire dans un travail antérieur sur les quinones. Graebe (1), en étudiant le chloranile et l'action des alcalis sur lui, soupçonna que l'acide chloranilique qui en dérive diffère des acides ordinaires en ce qu'il ne contient pas le groupe carbonyle qui caractérise ceux-ci. Il eut l'impression qu'il s'agissait d'un dérivé de la quinone dont les fonctions hydroxyles étaient exaltées par le voisinage des CO et il représentait sa constitution par la formule :

$$C^6Cl^2(OH)^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle$$

De même les dérivés correspondants de la naphtaline tels que l'acide chloroxynaphtalique de Laurent $C^{10}H^5ClO^3$, et le composé $C^{10}H^6O^3$ de Martius et Griess devaient être considérés suivant lui comme dérivant de la quinone correspondant de la naphtaline : la naphtoquinone :

On devait les écrire : $C^{10}H^4Cl(OH) \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle$ et $C^{10}H^5(OH) \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle$

Frappés par l'analogie des propriétés de ces divers composés avec celle de l'alizarine et de la purpurine, Graebe et Liebermann pensèrent que ces colorants dérivaient de la quinone de l'anthracène, c'est-à-dire de l'anthraquinone et exprimaient ce fait par les formules :

$$C^{14}H^6(OH)^2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle \qquad \text{et} \qquad C^{14}H^5(OH)^3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle$$

L'alizarine devenait une dioxy-anthraquinone et la purpurine une trioxyanthraquinone.

Dès lors, on pouvait espérer reconstituer par la synthèse ces colorants produits par la nature. Effectivement, en l'espace de moins d'une année, le problème fut résolu par ces savants. C'est le 11 janvier 1869 que Graebe et Liebermann faisaient connaître en un mémoire (2) de 25 lignes qu'ils avaient réussi à reproduire au départ de l'anthracène, de l'alizarine identique en tous points avec celle retirée de la garance.

Cette publication fut accueillie avec une grande surprise et le

(1) GRAEBE, *Ann.*, 1868, t. **146**, p. 30.
(2) GRAEBE et LIEBERMANN, *D. ch. G.*, 1869 t. **11**, p. 14.

monde chimique attendait avec impatience de connaître le procédé suivi par les inventeurs. C'est la publication de leur brevet français (pris le 14 déc. 1868) au commencement d'avril 1869 (1) qui le fit connaître ; bientôt après parurent les brevets étrangers.

La transformation de l'anthracène en alizarine pouvait se faire d'après eux en suivant plusieurs voies différentes.

La première consistait à partir de l'anthraquinone. Celle-ci était bromée, mais sa grande résistance vis-à-vis du brome obligeait à opérer en tubes scellés à 100°. La dibromoanthraquinone ainsi obtenue, contrairement à toute attente résiste à l'action de la soude caustique aqueuse ; un essai s'étant complètement desséché sous l'influence de la chaleur jusqu'à provoquer la fusion de la soude, il se développa la coloration rouge violet caractéristique de l'alizarine.

Comme la préparation de la dibromo-anthraquinone était particulièrement pénible, Graebe et Liebermann tournèrent la difficulté en bromant d'abord l'anthracène, ce qui fournit le tétrabromure de dibromanthracène ; celui-ci perd 2 atomes de brome sous l'influence de la potasse alcoolique, et fournit le tétrabromure d'anthracène. Il fallait ensuite oxyder ce dérivé par l'acide nitrique pour arriver à la dibromoauthraquinone qui finalement était fondue avec la soude. La grosse dépense de brome incita à le remplacer par le chlore qui permit d'arriver au même résultat, mais moins aisément.

La découverte de la synthèse de l'alizarine, en apportant la confimation des vues de Graebe et Liebermann sur la constitution de cette matière colorante, constituait un éclatant succès de recherche scientifique. Mais en même temps, elle posait un nouveau problème, celui de son application industrielle dont l'intérêt avait été bien reconnu par les inventeurs. Dans leur communication, ils s'étaient exprimés ainsi : « Nous n'avons pas besoin d'insister sur l'importance de notre découverte pour l'industrie de la garance, s'il devenait possible d'introduire ce procédé dans la technique. L'énorme consommation de garance dans l'impression du coton, les grandes étendues de terrain exigées montrent clairement de quelle importance serait la production artificielle de l'alizarine au départ d'un constituant du goudron. »

Importance de la garance.

Afin de nous rendre compte de l'intérêt que présentait cette fabrication éventuelle, voyons à combien se montait la consommation de la garance. Il n'est d'ailleurs pas très aisé d'en fixer exactement le chiffre. En 1867, le département de la Vaucluse produisait environ 36.000 tonnes de garance dont la valeur était estimé entre 25 et 30 millions de francs (2). En Alsace, la culture produisait environ 1.000 tonnes (3). Suivant Roscoe la production mondiale de la garance était de 47.500 tonnes d'une valeur de 54 millions de francs. Ce chiffre est un peu faible, étant donné qu'on estimait la produc-

(1) *Moniteur Scientifique*, 1869, p. 384.
(2) SCHUTZENBERGER. *Traité des matières colorantes*, 1867, t. 2, p. .
(3) BELLEY et KOPP. *Traité des matières colorantes*, 1874, p. 341.

tion mondiale au double de celle de la France qui est comme on l'a vu de 37.000 tonnes, ce qui amène à 72.000 tonnes. Or, Perkin (1) donne pour les années qui ont précédé 1868, le chiffre de 70.000 tonnes qui semble par conséquent exact. Si l'on compte un prix moyen de 75 fr. 80 les 100 kgs, on arrive à un chiffre de transactions compris entre 50 et 60 millions de francs. C'était donc un problème qui valait la peine qu'on s'en occupât.

D'autre part les nombreuses analyses ont montré que la racine de garance renferme environ 0,75 0/0 d'alizarine et autant de purpurine soit 1,5 0/0 pour les deux. Mais comme cette proportion n'est pas toujours la même et qu'il y a des garances, surtout celles cultivées en terrains calcaires, qui contiennent plus d'alizarine, on peut admettre la teneur moyenne de 1 0/0. Les 72.000 tonnes de garance correspondraient donc à 720.000 kgs d'alizarine sèche qu'il s'agissait de fabriquer soit sous forme de pâte à 10 0/0 7200 tonnes.

La fabrication industrielle de l'alizarine.

Quand on considère qu'en 1913, la consommation totale de toutes les matières colorantes pour la France ne représentait qu'environ 9.000 tonnes valant à peu près 25 millions de francs, on peut juger de l'énormité des efforts techniques qu'il s'agissait de fournir et des capitaux nécessaires pour mettre sur pied une fabrication comme celle de l'alizarine.

Aussi Graebe et Liebermann n'hésitèrent pas à se mettre en relation avec une usine établie depuis 1869 à Ludwigshafen pour la fabrication des colorants d'aniline. Elle fut fondée par Engelhorn et Clemm qui, avec Giese en furent les directeurs. Engelhorn qui en fut l'âme était un autodidacte sans connaissances scientifiques, mais à l'intelligence largement ouverte; il avait prévu que l'industrie des colorants devait prendre sous l'impulsion des nouvelles découvertes, un grand développement et il chercha à s'adjoindre des collaborateurs familiarisés avec les nouvelles doctrines de la science. C'est ainsi qu'il appela dans son usine deux hommes qui allaient l'orienter vers un succès inouï. Ces hommes étaient *Caro* et *Glaser* et cette petite usine qui en 1865 occupait 30 ouvriers est devenue la Badische Aniline und Sodafabrik qui en 1914 comptait 10185 ouvriers et sans doute encore davantage aujourd'hui.

Tandis que Graebe, Caro et Liebermann s'occupaient de mettre au point les procédés brevetés par Graebe et Liebermann, Glaser se préoccupait de l'extraction de l'anthracène du goudron et de la purification du carbure. La difficulté était grande car le goudron ne contient que 0,4 0/0 d'authracène. Il découvrit à ce propos le carbazol qui accompagne toujours l'anthracène, et trouva le moyen de l'en séparer.

Les procédés de Graebe et Liebermann étaient compliqués, coûteux et longs. Puisqu'il était établi maintenant que l'alizarine est

(1) Histoire de l'alizarine et des matières colorantes de même famille *Moniteur Scientifique*, 1879, p. 1011.

de la dioxyanthraquinone, le problème revenait à introduire dans la molécule de l'anthraquinone deux groupements phénoliques. Or, précisément à la séance de l'Académie des Sciences du 29 avril 1867, Würtz d'une part, et Kékulé de l'autre, faisaient connaître d'une manière indépendante un procédé, devenu classique, permettant de transformer un carbure en phénol et qui consistait à sulfoner d'abord puis à fondre avec un alcali le sel de l'acide sulfonique obtenu (1 et 2). Ainsi qu'il résulte de l'ouverture d'un pli cacheté déposé le 20 mars 1864, la même réaction avait été observée par Dusart qui avait, le premier, réussi à transformer la benzine en phénol et la naphtaline en dioxynaphtaline. Cette réaction est une des plus importantes dans l'histoire de la fabrication des matières colorantes, et c'est par elle que, pendant la guerre, les belligérants ont fabriqué journellement des centaines de tonnes de phénol pour la production de l'acide picrique.

Graebe et Liebermann avaient bien essayé de sulfoner l'anthraquinone mais n'y étaient pas parvenus. Cette tentative fut reprise par Caro qui, en opérant à une température voisine de 200°, réussit à isoler des acides sulfoniques. Caro, voulant préparer un acide rosolique dérivé de l'anthraquinone, chauffa celle-ci avec de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique dans une capsule, l'essai fut négatif. Mais Caro ayant été appelé au dehors de son laboratoire oublia sa capsule et le produit fut ainsi chauffé à sec. Quand il revint il constata qu'il s'était formé sur les bords une coloration rouge qu'il reconnut être la laque d'alizarine et d'alumine. Il supposa que l'acide anthraquinone sulfonique s'était formé et que la porcelaine surchauffée l'avait transformée en alizarine laquelle s'était combinée à l'alumine.

La véritable voie de la fabrication industrielle de l'alizarine était ainsi établie. Les acides sulfoniques fondus avec les alcalis caustiques suivant la réaction de Wurtz, Dusart et Kékulé fournissaient de l'alizarine. Cette réaction fut immédiatement brevetée, et le brevet anglais déposé le 25 juin 1869. Or, il arriva ce fait extraordinaire, c'est que Perkin, qui avait découvert en 1857 la mauvéine, la première matière colorante dérivée de l'aniline, avait étudié également depuis la première publication de Graebe et Liebermann, la préparation de l'alizarine par l'intermédiaire des acides sulfoniques et leur fusion alcaline. Il déposa sa demande de brevet le 26 juin 1869, c'est-à-dire le lendemain du dépôt de celui de Caro, Graebe et Liebermann. Ces inventeurs, au lieu de disséminer leurs efforts et de se combattre eurent le bon esprit de s'entendre et de travailler en commun. Perkin obtint une licence et commença le premier, à fabriquer en Angleterre. D'autre part, la publication de ces brevets permit à diverses fabriques établies dans des pays où la protection des brevets n'était pas reconnue, d'utiliser ces procédés. En particulier, les frères Gessert commencèrent à Elberfeld la fabrication de l'alizarine en même temps que Perkin en Angleterre, et que la Badische Anilin und Sodafabrik à Ludwigshafen.

1 Würtz, *C. R.*, 1867, t. 64, p. 749 et *Bull. Soc. Chim.* (1), t. 8, p. 197.
2 Kékulé, *C. R.*, 1867, t. 64, p. 752, et *Bull. Soc. Chim.* (1), t. 8, p. 198.

La fabrication de l'alizarine sous sa forme définitive comportait trois phases :

1° L'oxydation de l'anthracène en anthraquinone ;

2° La sulfonation de l'anthraquinone ;

3° La fusion alcaline de l'acide sulfonique.

Ces réactions qui paraissaient si simples présentaient cependant des difficultés considérables, sans même parler de l'obtention de l'anthracène qui avait été résolue par Glaser.

L'anthraquinone fut obtenue pour la première fois par Laurent, en 1835, en oxydant l'anthracène par l'acide nitrique (1). Plus tard ce moyen d'oxydation fut remplacé par le bichromate de potasse en milieu acétique, concentré.

Pour la fabrication, on chercha à éviter l'emploi de l'acide acétique et à le remplacer par l'acide sulfurique dilué, mais alors l'anthracène insoluble s'attaquait incomplètement ; on s'efforça de l'obtenir à l'état d'extrême division. Enfin l'anthraquinone ainsi obtenue devait être soumise à une purification et de nombreuses tentatives furent effectuées : cristallisations, sublimations, action des réactifs, etc. Enfin le prix du bichromate employé exigeait que les sels de chrome fussent récupérés soit comme aluu de chrome, soit sous la forme primitive de bichromate.

La sulfonation de l'anthraquinone constituait un autre problème rendu compliqué par ce fait que dans la sulfonation complète de l'anthraquinone, il se forme un mélange d'acide monosulfonique et disulfonique, qui à la fusion alcaline fournissent des alizarines de nuances différentes, car elles étaient constituées par des mélanges. Perkin (2) avait isolé de ces mélanges un isomère de la purpurine qu'il appela *isopurpurine*. Auerbach (3) l'avait appelé *onthrapurpurine*. Perkin avait également établi le premier que l'alizarine est formée aux dépens de l'acide monosulfonique, et non comme il eut été normal, au départ des acides disulfoniques. La fusion des acides disulfoniques fournit, au contraire des trioxyanthraquinones, *purpurine, isopurpurine et flavopurpurine*, etc.

Il fallait donc diriger la sulfonation de telle sorte que les acides disulfoniques fussent évités, or on ne peut arriver à ce résultat qu'en laissant de l'anthraquinone inaltérée qu'il est nécessaire de récupérer.

Mais le fait que l'alizarine résulte de la fusion de l'acide monosulfonique constitue une anomalie de la réaction de Würz, Dusart et Kékulé puisque celle-ci consiste à substituer à chaque groupement SO^3 une fonction phénolique. Effectivement, lors de la fusion alcaline du produit normal, la monoxyanthraquinone est oxydée par l'oxygène de l'air en dioxyanthraquinone, et par un hasard fort heureux ce second oxygène se place précisément dans la position favorable, de manière à fournir l'alizarine.

Perkin opérait la fusion alcaline dans des marmites chauffées dans des bains d'huile, ouvertes, où l'air avait accès. Mais la masse

(1) Laurent, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 60, p. 220 ; t. 66, p. 148.
(2) Perkin, *Journ. chem. Soc.*, 1870, p. 143.
(3) Auerbach, *Moniteur scientifique*, 1872.

se solidifiait ; on opéra ensuite la transformation dans des mouleaux chauffés dans des fours. Dans ces procédés les produits qui devenaient solides étaient inégalement chauffés. Mais les tentatives d'opérer en vases clos, où l'air était par conséquent exclu, avaient échoué car on trouvait dans la masse de fusion de la mono oxyanthraquinoue et même de l'anthraquinone. C'est à Koch chimiste chez Gressert à Elberfeld qu'on doit la découverte, en 1873, du procédé en vase clos. Il eut l'idée d'opérer la fusion alcaline avec la soude en solution, chauffée sous pression dans des chaudières horizontales, et en remplaçant l'oxygène de l'air par un oxydant. Le nitrate de potasse essayé d'abord fournissait de l'ammoniaque et donnait des pressions considérables ; le résultat fut atteint en lui substituant le chlorate ; dans ces conditions la réaction est régulière et le rendement très voisin de la théorie.

En 1877-1878, Graebe et Liebermann (1) indiquaient que 100 parties d'anthracène fournissaient de 100 à 110 parties d'alizarine sèche contre 131,8 qui correspondraient à la théorie, soit un rendement voisin de 90 0/0 de la théorie pour l'ensemble des réactions.

Conséquences économiques.

La découverte de la synthèse de l'alizarine et sa production industrielle eurent une répercussion immédiate sur la culture de la garance qui constituait une importante source de revenu pour le Midi de la France. On commença par chercher à améliorer la garance pour l'enrichir en matière colorante, comme on l'avait fait dans le cas de la betterave à sucre, de même on chercha à enrichir les extraits de garance et à en abaisser les prix. Mais rien ne put s'opposer à la substitution rapide de l'alizarine artificielle à la garance, dont la culture dut être bientôt abandonnée, ce qui provoqua momentanément la ruine des cultivateurs et des désastres financiers des Sociétés qui s'étaient intéressées à la garance.

Voici les chiffres de la production allemande (2) :

1876...........	125.000 à 150.000 kil. de pâte à 10 0/0		
1872...........	400.000 à 500.000	—	—
1873...........	900.000 à 1.000.000	—	—
1875...........	4.500.000		

Mais Perkin avait déjà commencé à fabriquer en 1869, et il donne les chiffres suivants :

1869............	1.000 kil. de pâte à 10 0/0		
1870............	40.000	—	—
1871............	220.000	—	—
1872............	300.000	—	—
1873............	435.000	—	

En 1871, les frères Gressert annonçaient à la Société industrielle

(1) Graebe et Liebermann, *Moniteur scientifique*, 1879, p. 419.
(2) Graebe et Liebermann, *Moniteur scientifique*, 1879, p. 416.

de Mulhouse qu'ils avaient fabriqué jusqu'au 1er novembre de cette année 30.792 kgr. de pâte d'alizarine valant 625.000 fr. ce qui fait 20 fr. le kgr.

Enfin pour 1888, Georgievics estimait la production mondiale à 65 tonnes par jour, soit près de 20.000 tonnes par an en pâte à 10 0/0. Cette quantité de 2.000 tonnes d'alizarine sèche représentait par conséquent 200.000 tonnes de garance. C'est donc que l'introduction de l'alizarine artificielle avait provoqué un développement considérable de la teinture puisqu'on estimait la consommation de la garance à 70.000 tonnes seulement.

La fabrication de l'alizarine fut entreprise par plusieurs usines allemandes de telle sorte qu'après avoir anéanti la garance, elles en étaient arrivées à se faire une concurrence dont le resultat fut une baisse continuelle des prix.

En 1870 la pâte à 10 0/0 valait.....	13-14	marks
1875 —	5.70	
1877 — —	3.50	
1881 — — —	2.00	—

Le 1er septembre 1881, les fabricants décidèrent de s'unir et une Convention fut signée, qui fixait le prix à 5m,50 pour la pâte à 20 0/0. En 1874, Perkin qui avait établi la première fabrique de colorants à Greenford-Green, se retira des affaires et vendit son usine à Brooke, Simpson et Spiller qui plus tard la cédèrent à Burt Bolton et Heywood. C'est là que la fabrication de l'alizarine avait été montée, mais la production était restée très restreinte.

Les allemands, dont les bénéfices avaient été énormes, voulurent profiter de leurs avantages et en 1882, un an avant l'expiration des brevets, ils firent savoir aux teinturiers anglais que s'ils ne prolongeaient pas leurs contrats d'achat pendant au moins un an au-delà de l'expiration des brevets, ils suspendraient leurs livraisons (1). Les teinturiers écossais s'unirent, devant cette menace, et pendant que leurs stocks s'épuisaient, ils réunirent les capitaux nécessaires pour racheter l'ancienne usine de Perkin qui devint ainsi la propriété de la British Alizarine Co Ltd nouvellement fondée. D'autre part, il semblait tout indiqué d'introduire ces fabrications en France pour compenser le désastre de la garance. Aussi dès 1881, Poirrier et Dalsace, les fondateurs de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, montèrent une usine dont la production devait être de 1 tonne d'alizarine en pâte par jour. L'alizarine dont la Convention avait fixé le prix à 5 mk 50 (à 20 0/0), pouvait être produite à Saint-Denis à environ 3 fr. Le succès paraissait certain et en 1885, la fabrication était commencée sous la direction de Rosenstiehl. Mais il se produisit alors un événement décisif. Les signataires de la Convention reprirent leur liberté, la Convention fut rompue et le prix de la pâte d'alizarine tomba à 2,50 mks.

Dans ces conditions la lutte entre les nouvelles usines et celles qui avaient déjà une expérience de plus de 14 ans de pratique de la

(1) LEVINSTEIN, *Revue gén. des Matières col.*, 1921 p. 12 et LEVINSTEIN, *Journ. of Soc. of Dyers et Col.*, 1926, p. 213.

fabrication de l'alizarine devenait impossible. Les fabrications de Saint-Denis furent suspendues et la tentative malheureuse se solda par une perte considérable. La British Alizarine Co au contraire, soutenue par les teinturiers eux-mêmes fut conservée malgré les mauvais résultats financiers et malgré toutes les tentatives allemandes. En 1900, une nouvelle Convention fut signée, dans laquelle la British Alizarine Co fut admise, on lui attribuait la fabrication d'une quantité limitée d'alizarine ; celle-ci était faible, mais le prix étant fixé et la vente assurée, elle put ainsi se maintenir et lorsqu'en 1914, la guerre fit cesser les importations allemandes, la British Alizarine Co, put néanmoins fournir l'alizarine aux teinturiers anglais. Les sacrifices qu'ils avaient consentis furent ainsi largement récompensés. D'autre part l'existence de la British Alizarine Co a beaucoup contribué à la renaissance de l'industrie des colorants en Angleterre, depuis la guerre.

Tout le monde connaît les efforts accomplis en France pour nous affranchir des importations allemandes et les brillants résultats qui ont été obtenus. Il est particulièrement intéressant de signaler que depuis 6 ans la fabrication de l'alizarine a été étudiée et réalisée par les Etablissements Kuhlmann dont, par un curieux retour des choses, le fondateur fut un des premiers chimistes qui s'occupèrent de la garance.

Les chiffres de la production que cette maison a bien voulu me communiquer sont les suivants :

1921	65.000	kil.
1922	300.000	—
1923	218.000	—
1924	241.000	—
1925	374.000	—
1826	510.000	—

La seconde convention avait fixé le prix de l'alizarine à 20 0/0 à 1.30 mk-1.40, mais celui-ci fut abaissé dans la suite entre 1.05 à 1.25.

Constitution de l'alizarine.

La synthèse de l'alizarine de Graebe et Liebermann, à côté des conséquences industrielles et économiques que nous venons d'examiner, avait aussi exercé une influence sans pareille sur l'activité dans les recherches scientifiques. dont elle constituait le triomphe le plus éclatant.

L'alizarine dont la garance ne renfermait à peine que 1 0/0 devenait dès lors un produit courant se prêtant à un ensemble de recherches qui ont occupé les chimistes jusqu'aujourd'hui et les occuperont vraisemblablement encore longtemps.

Enfin, on pouvait espérer qu'avec l'alizarine, la série des composés intéressant les dérivés de l'anthracène était loin d'être épuisée. Et en effet de Lalande (1) montrait bientôt que l'alizarine fixe un atome d'oxygène quand on la traite par le bioxyde de manga-

(1) De Lalande, Brevet 104-146 du 6 juillet 1874, *C. R.*, 14 sept. 1874.

nèse en milieu sulfurique et se transforme en la même purpurine. découverte par Robiquet et Colin dans la garance et dont l'étude avait été poursuivie depuis cette époque. La réaction de Lalande a été appliquée dans bien d'autres cas et elle a aussi servi à fixer la constitution de l'alizarine. En 1873, Grimm avait montré qu'en faisant réagir l'anhydride phtalique sur l'hydroquinone en milieu sulfurique, il se forme un isomère de l'alizarine, la quinizarine dont la constitution se trouve ainsi établie :

CO OH CO OH
O + =
CO OH CO OH

D'autre part, la même réaction appliquée à la pyrocatéchine par Baeyer et Caro (1) leur fournirent l'alizarine dont la formule pouvait être représentée de deux manières :

CO OH
OH
CO OH
O + OH ou
CO CO
CO
OH
OH
CO

Or, a quinizarine soumise à la réaction de Lalande donne également de la purpurine, comme le fait l'alizarine. Donc dans la purpurine, il y a deux groupements (OH) en para comme dans la quinizarine et deux groupes en ortho comme dans l'alizarine. La purpurine doit donc être représentée par la formule II et l'alizarine par la formule III :

CO OH CO OH
OH + O OH
CO OH CO
(I) (II)

Ainsi l'alizarine est une dioxy-1.2-anthraquinone. Sa formation au départ de la dibromanthraquinone avait fait supposer que dans cette dernière, les deux atomes de brome occupent les positions 1.2 ; or, des recherches plus récentes ont montré qu'en réalité ils sont fixés en 2.3 (2).

(1) Baeyer et Caro, *D. ch. G.*, 1874-1875, t. 7. p. 973 ; t. 8, p. 152.
(2G) Randmougin, *C. R.*, t. 173, p. 717, 839.

Il se produit donc lors de la fusion alcaline une transposition moléculaire comme on en a déjà souvent observées dans ces réactions. Il est particulièrement heureux que dans ce cas, les deux OH soient amenés dans les positions requises pour fournir l'alizarine,

De même, lors de la fusion alcaline de l'acide β-monosulfonique. le second atome d'oxygène apporté par l'oxydant se place fort heureusement en situation 1.

L'observation faite par Strobel en 1874 (1) que les teintures en rouge d'alizarine deviennent orangées quand on les expose dans une atmosphère de vapeurs nitreuses amena Rosensthiel à préparer le colorant orangé qui est la *nitroalizarine* ou orangé d'alizarine (2). Enfin M. Prud'homme (3) en étudiant l'action de la glycérine et de l'acide sulfurique sur les colorants d'alizarine obtient en soumettant l'orangé d'alizarine à cette réaction, une matière colorante bleue, le *bleu d'alizarine* teignant sur mordant de fer. Les dérivés bisulfitiques de ce colorant découverts à la Badische Anilin par Brunck en 1881, sont encore utilisés aujourd'hui (4).

Il serait impossible de citer ici tous les travaux accomplis dans le domaine de l'anthracène depuis 40 ans, il en est résulté un nouveau chapitre de la chimie des Matières colorantes. Pour ne citer que les plus importants au point de vue industriel, on ne saurait oublier la méthode d'oxydation des dérivés de l'alizarine par l'oléum avec ou sans acide borique, qui conjointement avec la réaction de Lalande, a permis de préparer les tétraoxy, pentaoxy et hexaoxyanthraquinones qui teignent comme l'alizarine sur mordants métalliques. (Réaction de Schmidt)

La teinture avec l'alizarine.

Ceci m'amène à décrire en quelques mots les propriétés tinctoriales de l'alizarine. L'alizarine n'a qu'une faible affinité pour les fibres textiles, elle salit le coton, teint légèrement la laine en brun jaune sale sans aucune solidité. C'est seulement quand elle est fixée sous la forme de laques qu'elle fournit de belles couleurs vives, remarquables aussi bien par leur éclat que par leur solidité.

L'alizarine forme en effet des précipités colorés avec certains sels métalliques dont les plus importants sont :

La laque d'alumine qui est rouge
— de chrome qui est brune
— de fer qui est violet noir

Le mélange de ces sels permet d'obtenir des nuances intermédiaires entre le rose et le violet.

Pour fixer ces laques sur les fibres, il faut suivre un procédé long et délicat, dans l'application duquel excellaient les peuples

(1) STROBEL, *Moniteur scientifique*, 1878, p. 1337 ; *D. ch. G.*, 1879, t. **12**, p. 584.

(2) ROSENSTHIEL, *C. R.*, 1876, t. **82**, p. 1455 ; 1876, t. **83**, p. 73. — CARO, *D. ch. G.*, 1877, t. **10** p. 1760 ; 1879, t. **12**, p. 1008.

(3) PRUDHOMME, 1877.

(4) BRUNCK, D. R. P. 17695.

orientaux depuis une antiquité très reculée. De là le nom de *Rouge turc* ou *Rouge d'Andrinople*, sous lequel cette teinture était connue et fort appréciée. Mais les recettes en étaient jalousement conservées et transmises de père en fils. La méthode en fut importée en France par les Grecs vers le milieu du XVIII[e] siècle.

En principe, il est d'abord nécessaire de fixer l'oxyde métallique sur la fibre; cet oxyde constitue le *mordant* qui retiendra la matière colorante. Mais ce mordançage lui-même est long et compliqué et nécessitait l'emploi préalable d'huiles tournantes, c'est-à-dire d'huiles végétales rances qui aidaient à fixer le mordant d'alumine. Ces huilages devaient être répétés jusqu'à trois fois puis étaient suivis d'un dégraissage, d'un engallage au tanin et c'est seulement alors qu'on mordançait avec l'alumine (alunage) sous forme de son sulfate. Enfin venait la teinture qui donnait une nuance terne qu'il fallait aviver. On reste étonné devant l'énorme accumulation d'observations que les anciens avaient dû amasser pour arriver à un tel résultat. Cette longue série de manipulations a été simplifiée avec le remplacement des huiles tournantes par les sulforicinates et par la substitution de l'alizarine artificielle à la garance. Mais la teinture en rouge d'alizarine est encore toujours une industrie spéciale qui demande une grande expérience.

Aussi n'est-il pas surprenant qu'avec les progrès de la chimie des colorants, on se soit efforcé d'arriver à produire les mêmes effets tinctoriaux, mais plus simplement. Et effectivement, depuis 1900, le Rouge turc a eu comme concurrent le Rouge de paranitraniline. Ce rouge a eu un peu de mal à s'introduire, car il nécessitait des opérations auxquelles les teinturiers n'étaient pas habitués : on leur demandait de diazoter la paranitraniline. Après d'assez longues résistances, la méthode s'est introduite dans les ateliers et la teinture en Rouge de paranitraniline est devenue maintenant une opération courante. Elle repose sur l'imprégnation de la fibre avec une solution alcaline de béta-naphtol, dessiccation à l'abri de la lumière et à basse température ; le passage en paranitrodiazobenzène développe instantanément la couleur sur la fibre ainsi préparée.

Cette concurrence est montrée par les chiffres suivants des exportations allemandes d'alizarine :

1901....	10.017	tonnes	1907....	5.719,2	tonnes
1902....	9,803	—	1908....	4.900,3	—
1903....	9.195,4	—	1909....	6.271,1	—
1904....	9.069,3	—	1910....	6.247,3	—
1905....	9.339,1	—	1911....	5.111,3	—
1906....	6.283,2	—	1912....	5.975,2 (1)	—

Le Rouge de paranitrauiline présente aussi dans son application certaines difficultés qui ont été surmontées depuis 1914 par l'emploi d'un dérivé du bétanaphtol, notamment les arylydes de l'acide béta-oxynaphtoïque, désignés sous le nom de *Naphtols AS*. Ces composés présentent une véritable affinité pour le coton, ce

(1) En 1912, la valeur de cette exportation était de 9.200.000 mk

qui dispense du séchage et favorise l'unisson. On peut prédire à ces nouveaux colorants un très grand avenir, car non seulement la teinture est plus rapide, mais elle est encore moins chère, tout en présentant une solidité remarquable.

Voici suivant Meyer (1) comment se comparent les prix de revient de la teinture de 100 livres de coton.

Alizarine		
Rouge ancien	Rouge nouveau	Rouge de para
16,5 mks	10.05 mks	5.5 mks

Les isomères de l'alizarine.

Les diverses réactions de synthèse que nous avons passées en revue, ont aussi permis de préparer les dioxyanthraquinones isomères, qui sont maintenant toutes connues, de même que les trioxyanthraquinones, etc. Or, on a observé que seules, celles qui renferment, comme l'alizarine 2OH en ortho, dont l'un est voisin du CO de l'anthraquinone, sont susceptibles de teindre sur mordants, et l'on a fait de cette constatation une règle appelée *Règle de Kostanecki et Liebermann.*

Il est intéressant de signaler que la naphtazarine de Roussin fut l'objet également de longues recherches qui aboutirent à lui attribuer la constitution d'une *dioxy-1.2-naphtoquinone*. L'analogie des propriétés ressortant des formules de la naphtazarine et de l'alizarine :

CO OH / OH / CO   CO OH / OH / CO   CO OH / CO OH

Or, l'année dernière il fut démontré que la formule de la naphtazarine universellement admise est inexacte et que les OH sont en para. Ceci confirme bien ce qu'on savait déjà, c'est que la règle de Liebermann et Kostanecki n'est qu'approchée.

Autres colorants dérivés de l'alizarine.

Les caractères tinctoriaux de l'alizarine et de ses dérivés dont la constitution répondait à la règle de Kostanecki et Liebermann, sont les mêmes; ce sont des colorants pour mordants, et là semblait devoir se borner le domaine de l'anthraquinone, qui paraissait de ce fait épuisé. Mais deux découvertes inattendues faites dans les laboratoires des usines Bayer, par Schmidt, et dans ceux de la Badische par Bohn, vinrent donner à la chimie de l'anthraquinone un nouvel essor qui, malgré les recherches intensives, n'est pas encore calmé.

Ces chercheurs mirent à jour d'une part, une série de colorants

(1) MEYER, *Revue générale des Matières colorantes*. 1925.

acides pour laine, d'une pureté de nuance qui n'appartenait qu'au groupe du triphénylméthane, sur lequel les dérivés de l'anthraquinone présentent l'avantage d'une solidité à la lumière remarquable. Mais la découverte du Bleu d'Indanthrène par Bohn fut accueillie avec plus d'étonnement encore. L'anthraquinone devenait ainsi la matière première d'une nouvelle série de colorants de cuve dont l'indigo était jusque là l'unique représentant. C'est par centaines que se comptent aujourd'hui les colorants de cuve pour la teinture du coton, et certains d'entre eux sont absolument indélébiles, à tel point qu'ils résistent aux opérations du blanchiment.

Ainsi s'est définitivement évanouie cette croyance que seuls les colorants naturels fournissent des teintures de grand teiut (1).

Enfin, un dernier succès des dérivés de l'anthraquiuone, c'est leur emploi pour la teinture de la soie artificielle d'acétylcellulose, sur laquelle ils produisent des teintes nourries. A signaler encore ce fait qu'ou commence aussi à teindre la laine avec ces colorants de cuve surtout lorsqu'il s'agit de teintes claires, comme les réclame la mode actuelle.

Synthèses de l'anthraquinone.

Ainsi, même si l'alizarine devait diminuer d'importance et s'il arrivait qu'elle fut détrônée par les nouveaux azoïques insolubles, l'anthraquinone demeurera encore longtemps une matière première fondamentale.

Il n'est donc pas étonnant qu'on ait cherché à la produire par des procédés de plus en plus économiques. D'abord, on a voulu appliquer à l'anthracène l'expérience acquise dans les oxydations catalytiques que l'industrie emploie déjà. D'autre part, on a songé à industrialiser les procédés au moyen desquels on avait réalisé autrefois la synthèse de l'anthraquinone et il est curieux de constater que Liebermann prévoyait dès 1874 (2) la possibilité de fabriquer, dans l'avenir, l'anthraquinone par des moyens synthétiques. La matière première sur laquelle s'est porté le choix est l'anhydride phtalique, qui eu réagissant sur les phénols en milieu sulfurique, peut donner des oxyanthraquinones, ainsi que l'avaient montré Piccard (3), Baeyer et Caro (4). Grâce aux propriétés catalytiques du chlorure d'aluminium découvertes par Friedel et Crafts en 1877 (5), il devint possible de condenser l'anhydride phtalique avec la benzine, ce qui doune l'acide benzoylbenzoïque :

CO, O, CO + = CO, COOH + H_2O

(1) Voir la Conférence du Dr Selmidt (*Bull. Soc. chim.*, 1914).
(2) LIEBERMANN, *D. ch. G.*, 1874, t. **7**, p. 805.
(3) PICCARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1875, t. **24**, p. 215.
(4) BAEYER et CARO, *D. ch. G.*, 1874, t. p. 968; 1875, p. 152.
(5) FRIEDEL et CRAETS, *C. R.*, 1877, t. **84**, p. 1392, 1450; 1877, t. **85**, p. [illegible]; 1878, t. **88**, p. 1368.

Mais celui-ci, chauffé en milieu sulfurique concentré, se cyclise en anthraquinone :

CO / COOH → CO / CO

La première réaction peut être menée presque quantitativement si la proportion d'$AlCl^3$ est de 2 mol. pour 1 mol. d'anhydride phtalique (1). Pour que ce procédé pût devenir industriel, il fallait disposer d'anhydride phtalique à bon marché. Mais la même question s'était déjà posée pour la fabrication de l'indigo synthétique dont l'anhydride phtaliqne a constitué, pour un temps, la matière première essentielle. On sait que la Badische Anilin und Sodafabrik, après un labeur poursuivi avec acharnement pendant de longues années, a réussi à fabriquer l'anhydride phtalique en oxydant la naphtaline par l'oléum en présence de mercure. Cette méthode a permis de fabriquer l'indigo pendant quelques années, mais aujourd'hui cette fabrication s'opère par une voie différente, notamment par l'intermédiaire du phénylglycolle et n'utilise plus d'anhydride phtalique.

Cependant le prix peu élevé de l'alizarine rendait impossible la synthèse de l'anthraquinone au moyen de l'anhydride phtalique obtenu dans ces conditions.

L'introduction dans la pratique industrielle des méthodes dites catalytiques à qui les travaux de nos éminents compatriotes Sabatier et Senderens ont donné depuis 1900 une si vigoureuse impulsion, a permis de résoudre le problème.

On est parvenu en effet, à oxyder directement la naphtaline en anhydride phtalique faisant passer le mélange des vapeurs du carbure et d'une quantité déterminée d'air. sur les catalyseurs appropriés. Ce sont surtout les travaux de Counover et Gibbs, en Amérique, qui ont contribué à fixer le choix du catalyseur sur le pentoxyde de vanadium chauffé entre 350 et 500° (2).

Il en est résulté nu abaissement considérable dans le prix de l'anhydride phtalique aux Etats-Unis comme le montrent les chiffres suivants :

14	dollars	1916
1.23	--	1917
18	cents	1925

Comme d'autre part, l'obtention du chlorure d'aluminium a été

(1) Heller, *Z. ang. Chem.*, 1906, t. **19**, p. 669; Heller et Schülke, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3627. Voir aussi Pechmann, *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 1865; Rubidge et Qua, *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, t. 36, p. 336.

(2) Gibbs et Connover. Brevet amér. 1.285.117 (19.11.1918). *J. of Ind. and Eng. chemistry*, Fév. 1922. *Revue Mat. col.*, 1922, t. 5, p. 97.

perfectionnée de son côté, la méthode de fabrication de l'anthraquinone par synthèse directe semble être celle de l'avenir (1).

Voici, présenté en résumé, l'ensemble des travaux accomplis par les chimistes dans le domaine restreint qui se rattache à l'anthracène, durant un siècle.

Nous avons pu suivre pas à pas les diverses étapes de nos connaissances dont l'étendue n'a pas cessé de croître depuis cent ans. Nous avons assisté au travail obscur et pénible des chercheurs dont la route fut jalonnée par quelques lumières comme la découverte de l'alizarine et de la purpurine, par Robiquet et Colin, de l'acide rubérythrique et d'autres encore. Puis après de longs errements, nous avons vu tout à coup à l'horizon le phare éclatant allumé par Graebe et Liebermann, qui indiqua la voie vers la fabrication de l'alizarine artificielle. Ce fut une des plus complètes et des plus importantes démonstrations de la puissance illimitée de la synthèse chimique. Car non seulement la synthèse peut reconstituer des substances organiques élaborées par la nature dans les êtres vivants, mais en généralisant ses méthodes, elle arrive avec la même facilité à produire une infinité de composés que la nature ne peut nous fournir. C'est dans cette faculté d'extrême généralité que présentent nos procédés de synthèse que réside toute leur fécondité.

Mais que nos efforts sont pénibles, que nos procédés sont laborieux et que leurs voies d'accès sont difficiles si on les compare aux moyens si simples de la nature dont le mystère ne nous est pas encore révélé!

L'investigation des réactions qui s'accomplissent dans les êtres vivants constitue le domaine de la chimie biologique; c'est d'elle que nous attendons de nouvelles lumières. Il est fort probable qu'à l'époque où l'on commémorera le deuxième centenaire de la découverte de l'alizarine, il y aura beaucoup de choses nouvelles à dire, et le conférencier, s'il y en a un, sera très embarrassé pour réunir tous ces faits dans le cadre restreint d'une simple conférence.

A. WAHL.

(1) Les Etablissements Kuhlmann ont installé la fabrication catalytique de l'anhydride phtalique dans leur usine de Villers-Saint-Paul.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 144. — Sur un catalyseur d'hydrogénation à froid. Essai sur le mécanisme de cette catalyse (1); par M. BOURGUEL.

(17.8.1927.)

Le catalyseur dont il va être question est une variété de palladium colloïdal qui sert depuis six ans dans des recherches non publiées sur la semi-réduction des composés acétyléniques. Je voudrais essayer ici d'établir un lien entre les faits observés au cours d'une centaine d'expériences et les théories de la catalyse. Les deux hypothèses qui permettent l'explication des particularités de la catalyse hydrogénante admettent l'existence d'un composé intermédiaire : d'un complexe métal-hydrogène, pour Sabatier (2) ; d'un complexe catalyseur-molécule organique à hydrogéner, pour d'autres, en particulier pour MM. E. F. Armstrong et P. T. Hilditch (3).

Le cas précis de catalyse qui fait l'objet de cette note apporte des arguments en faveur d'une théorie qui décomposerait l'opération catalytique en trois temps :

1° Formation d'une combinaison labile palladium-hydrogène;

2° Formation d'une 2e combinaison palladium hydrogéné-molécule organique;

3° Décomposition de la 2e combinaison en palladium et molécule hydrogénée.

Le palladium colloïdal est employé, dès 1905, par Paal et ses collaborateurs (4) comme catalyseur d'hydrogénation à froid; en 1912, Kelber et Schwartz (5), les premiers, ont montré que ce catalyseur réalise aisément le passage des composés acétyléniques aux composés éthyléniques. Il suffit pour cela de mesurer le volume d'hydrogène absorbé et d'arrêter l'opération dès la fixation des deux premiers atomes d'hydrogène. Dans les mêmes conditions, le platine conduit directement au composé saturé.

Mais il n'y a pas *un* palladium colloïdal; il y a autant de palladiums colloïdaux que de chercheurs. Ce catalyseur se prépare, en effet, en réduisant un sel de palladium en présence d'un colloïde

(1) Ce mémoire a fait l'objet, le 10 mars 1927, d'une communication à la Société des Sciences de Bordeaux.

(2) SABATIER, La catalyse en chimie organique.

(3) Voir en particulier l'exposé de MM. E. F. ARMSTRONG et T. P. HILDITCH au 2e Congrès de Chimie Solvay.

(4) PAAL et AMBERGER, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 1394; PAAL et GERUM, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2273.

(5) KELBER et SCHWARTZ, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 1946.

naturel auxiliaire qui stabilise la solution du métal. Aussi, bien que toutes ces préparations soient capables de réaliser la semi-réduction des acétyléniques, le détail des résultats n'est valable que pour un échantillon donné, et les phénomènes que je décrirai ne s'appliquent qu'au catalyseur dont la préparation sera exposée plus loin. Le mode d'emploi est d'ailleurs nettement différent de ceux qui étaient adoptés et que je vais rappeler d'abord en quelques mots.

Les colloïdes protecteurs ne sont en général solubles que dans l'eau. Ce sont : l'acide protalbinique (6) de Paal, la gomme arabique de Skita; aussi la solution colloïdale de palladium est-elle aqueuse. Au contraire les composés organiques à hydrogéner ne sont pour la plupart pas solubles dans l'eau; d'où l'apparente nécessité de réaliser un mélange ou une émulsion homogène. Paal et Amberger, pour la réduction du nitrobenzène, utilisent par exemple une émulsion hydroalcoolique de colloïde aqueux et de nitrobenzène. Paal et Gerum peuvent obtenir un alcoosol, qui ne précipite pas par adjonction du composé à réduire, l'huile de ricin, en étendant d'alcool absolu une solution concentrée de palladium, sur acide protalbinique. Ou bien encore ils émulsionnent le produit organique, huile d'olive, dans un peu d'eau par la gomme arabique et l'émulsion est soluble dans la solution hydrogénante. Skita dissout le sel de palladium dant un mélange épais d'eau et de gomme arabique, l'émulsionne dans l'alcool puis le réduit. Enfin, Kelber et Schwartz (7) stabilisent le métal au moyen d'un produit de destruction de la gélatine par l'acide acétique concentré. Le colloïde desséché est soluble dans l'acide acétique cristallisable.

Dans mes expériences, au contraire, je n'ai pas cherché à réaliser un milieu homogène; il y a deux phases liquides non miscibles : la phase organique à réduire, la phase aqueuse contenant le catalyseur.

Préparation du catalyseur. — Le « support », colloïde auxiliaire, est l'empois d'amidon ou plutôt le sol limpide obtenu dans la préparation de l'empois : 10 à 15 gr. d'amidon délayé dans l'eau froide sont ajoutés à 1 litre d'eau bouillante; on laisse reposer, décante ou centrifuge pour éliminer la portion coagulée.

Le reste de la préparation a lieu suivant la technique de Paal. A 1 litre de la solution on ajoute $0^{gr},5$ à 1 gr. de palladium à l'état de chloropalladite de soude, une solution diluée de soude pour neutraliser l'hydracide qui prendra naissance, puis une solution diluée d'hydrate d'hydrazine. La réduction est instantanée : on a une solution d'un noir intense que l'on dialyse immédiatement. La soude et l'hydrazine en excès s'éliminent rapidement; il n'en est pas de même du chlorure de sodium. Je n'ai jamais jugé bon de poursuivre les lavages jusqu'à son élimination totale. En pratique, après 6 à 7 jours de dialyse, on a une solution de Pd contenant de 1/2 à 1 mmgr. de métal par cc. qui conserve très longtemps son pouvoir catalytique (plus de deux ans).

(6) Produits d'hydrolyse aqueuse de l'albumine.
(7) KELBER et SCHWARTZ, *D. ch. G.*, t. 45, p. 1946.

Mode d'emploi. — On prend une fiole solide placée sur un appareil d'agitation mécanique et uniforme, que l'on relie à un gazomètre gradué contenant de l'hydrogène. On y place le composé à hydrogéner, dilué ou non d'un solvant non miscible à l'eau (8), et un volume de la solution colloïdale correspondant à un poids de métal de l'ordre du centigramme (en général de 1 à 3 cgr.).

On chasse l'atmosphère par CO^2 puis par H et on agite. On arrête quand 2 atomes d'hydrogène sont fixés sur une molécule. Il est commode d'opérer sur au moins un litre d'hydrogène, sinon l'arrêt au bon moment risque d'être délicat. J'ai fixé jusqu'à 20 litres en une seule opération. La réduction terminée, il suffit de laisser reposer; les deux phases se séparent par ordre de densité, puis on décante (9).

La vitesse de fixation est variable. Elle dépend peut-être de l'amidon, certainement du composé à hydrogéner, du solvant, de la quantité de métal et, au plus haut degré, des traces d'impuretés. Le plus souvent, elle décroît à partir de sa valeur initiale, marquant une fatigue croissante du catalyseur. En moyenne, sa valeur est comprise entre un et trois litres à l'heure pour 1 cgr. de métal; je l'ai vu atteindre à plusieurs reprises 10 à 20 litres heure pour 2 cgr. de palladium; c'est-à-dire qu'en 1 heure 1 cgr. de catalyseur pouvait fixer 50 fois son poids d'hydrogène sur 4500 fois son poids d'acétylénique.

Le catalyseur étant employé en petite quantité, l'influence des impuretés est grande; il arrive souvent que la vitesse baisse par trop au cours d'une réduction; il est alors commode d'avoir prévu un moyen d'ajouter du Pd pour redonner une vigueur nouvelle à la catalyse. On peut aussi arrêter l'opération, décanter et essorer; les impuretés qui paralysaient le catalyseur restent fixées sur le métal éliminé, avec une nouvelle charge la réduction repart bien plus énergique qu'au début.

Remarques sur le mode d'action du catalyseur. — Il peut paraître extraordinaire que l'on obtienne de pareilles vitesses d'hydrogénation puisque le catalyseur et la substance organique restent dans deux phases qui ne s'interpénètrent pas le moins du monde; il ne peut être question de solubilités réciproques car la vitesse n'est nullement inférieure dans le cas où ces solubilités sont les plus faibles : cas des carbures d'hydrogène.

L'explication s'en trouve dans la remarque suivante : Peu après le début de la catalyse, le métal n'est plus en solution colloïdale. Si l'on fait cesser quelques instants l'agitation, on constate que les deux couches aqueuse et organique sont quasi incolores : tout le palladium est sous forme d'une pellicule à reflets irisés à la surface de séparation et sur les parois du vase. Si l'on remet l'ap-

(8) L'addition d'acétate d'éthyle est commode, elle a souvent pour effet d'augmenter la vitesse d'hydrogénation; j'ai aussi employé la benzine, le pétrole, etc. Les solvants miscibles à l'eau précipitent le métal, il n'y a pas hydrogénation.

(9) Le palladium n'est plus à l'état colloïdal ainsi qu'on le verra plus loin.

pareil en route, la catalyse repart activement. Il y a lieu d'établir une différence entre cet état du colloïde et celui du métal que l'on peut faire floculer par addition d'un peu de sel ou d'alcool, car dans ce dernier cas le palladium reste au sein de l'eau et il n'y a plus fixation d'hydrogène.

Quand on agite, la pellicule se brise mais continue à envelopper les vésicules organiques au sein du liquide aqueux. C'est sans aucun doute, à la surface de séparation « tapissée de palladium » que se produit la catalyse (10).

La pellicule est rigide; à cause de l'agitation, elle n'est pas continue, mais présente à la loupe l'aspect d'une banquise brisée dont les blocs se tonchent (elle conduit le courant électrique); son épaisseur est uniforme et la surface totale fournie par 1 cgr. de métal semble être toujours du même ordre de grandeur, d'où l'on déduit son épaisseur en gros : 50 atomes de palladium. Les deux faces de cette pellicule ne sont vraisemblablement pas identiques : la face côté eau doit être mouillée par l'eau, l'autre non, l'expérience de la note n° 10 le confirme et c'est sur cette 2e face mouillée seulement par le liquide organique que s'effectue l'hydrogénation. Nous verrons tout à l'heure les circonstances qui président à la formation de la pellicule, circonstances qui apportent un argument à la théorie de l'hydrure intermédiaire.

La semi-réduction des acétyléniques par ce palladium colloïdal est un cas de catalyse sélective. — Quand on arrête l'absorption d'hydrogène après fixation de deux atomes sur une molécule d'acétylénique, on obtient avec les Pd colloïdaux le composé éthylénique. Ce résultat n'est pas dû au fait que la deuxième partie de la réduction totale, saturation de la double liaison, est plus dure ou plus lente, mais bien au fait que le catalyseur réalise intégralement la transformation de la triple liaison en double liaison avant de commencer la saturation de cette dernière. Ce point, qui n'avait pas été mis en lumière avec les autres colloïdes, est particulièrement net avec le colloïde sur amidon.

Les cas de catalyses sélectives ne sont pas encore très nombreux. Vavon le premier, en 1912 (11), montra que l'hydrogénation de la carvone puis du limonène par le noir de platine, s'effectuait en plusieurs temps. Depuis il a donné d'autres exemples où ce mode

(10) L'expérience suivante le souligne particulièrement. La triple liaison de l'aldéhyde phénylpropiolique ne se laisse pas hydrogéner par le Pd colloïdal ni d'ailleurs par les catalyseurs les plus énergiques tels que le noir de platine. Pour tourner la difficulté, j'ai songé à réduire son acétal éthylique; l'hydrogène se fixe, mais les solubilités réciproques eau-acétal n'étant pas nulles, l'acétal se saponifie notablement, l'acétal éthylénique se saponifie aussi, les aldéhydes [illegible] paralysent le catalyseur et, d'autre part, acétals et aldéhydes se séparent mal par distillation. En diluant l'acétal d'un corps insoluble dans l'eau, le cyclohexane j'ai pu empêcher totalement la formation d'aldéhydes dont des traces sont si sensibles à l'odorat, et pourtant la catalyse se poursuivait à grande vitesse (20 litres heure). L'acétal ne venait donc plus en contact avec l'eau.

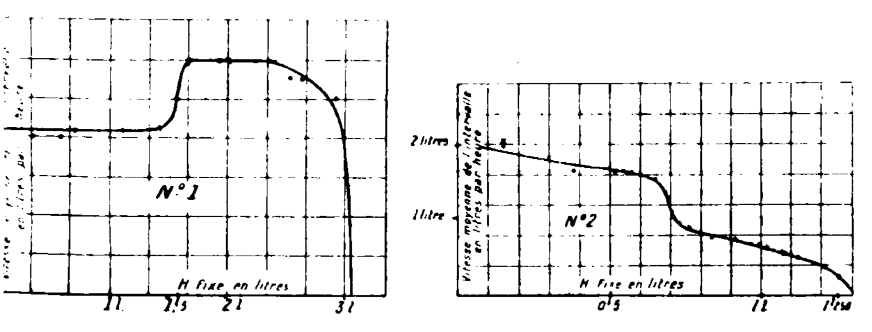
(11) Vavon, *C. R.*, t. 153, p. 68.

catalyseur était capable de choisir entre deux corps à réduire. D'autres exemples sont cités par MM. Armstrong et Hilditch dans leur rapport au Congrès Solvay.

Les deux séries d'expériences suivantes m'ont fourni, avec précision, la preuve de l'action sélective :

a) Si l'on prend un composé acétylénique vrai on peut noter facilement sa présence grâce à la sensibilité du réactif cuivreux ; or, si l'on fixe exactement deux atomes d'H sur un tel composé, le chlorure cuivreux montre qu'il est totalement transformé. C'est donc une preuve précise que de l'hydrogène ne s'est pas égaré pour former le saturé (on peut, d'ailleurs, souvent le vérifier directement à quelques centièmes près).

b) Si l'on étudie la variation de la vitesse de fixation de l'hydrogène en fonction des quantités absorbées, on constate souvent (12) une variation brusque de cette vitesse quand deux atomes sont fixés. Il est remarquable, d'ailleurs, que cette fixation est tantôt une diminution (courbe 2) tantôt une augmentation (courbe 1).



Cette discontinuité (13) qui se produit juste au milieu de la réduction totale, discontinuité qui peut être une augmentation de vitesse, impose l'hydrogénation sélective. Tout ceci s'applique à des carbures, des acides et des alcools acétyléniques (30 cas environ); le cas des aldéhydes et des cétones α-acétyléniques paraît plus compliqué.

La théorie d'Armstrong et Hilditch. — L'action du catalyseur est donc sélective, elle est aussi spécifique du palladium et encore sous l'état colloïdal seulement (14). Ces deux qualités éliminent les

(12) Il n'y a pas toujours variation brusque. Cela tient à ce que plusieurs phénomènes se superposent et que le plus lent impose sa vitesse.

(13) M. Salkind, en hydrogénant des glycols acétyléniques a constaté lui aussi des variations de vitesses. Par exemple : *J. Soc. chim. Russe*, 1914, t. 46, p. 1527. Dans un mémoire dont je viens d'avoir connaissance, *J. Soc. chim. Russe*, 1926, t. 58, p. 994, il a constaté une augmentation de vitesse (cas du phénylacétylène). Il est curieux de constater que les seuls cas d'augmentation de la vitesse obtenus par Salkind et par moi (4 au total) se rapportent à des carbures acétyléniques vrais.

(14) Le noir de Pd, préparé par la méthode Loew-Vavon se comporte comme le noir de platine; il n'y a pas réduction en deux temps, du moins en général. Toutefois, j'ai réussi à obtenir un noir de Pd qui réalise la semi-réduction aussi bien que le colloïde.

théories où le catalyseur se bornerait à mettre en présence l'hydrogène et le composé organique, et aussi les théories où le catalyseur activerait simplement l'hydrogène, puisque ce dernier réactif agit différemment suivant le métal en jeu.

Il faut que le catalyseur participe plus intimement à la réaction : aussi l'on admet avec E. F. Armstrong et T. P. Hildich que le catalyseur est d'abord engagé dans un complexe labile avec la combinaison organique, puis que ce complexe est décomposé par l'hydrogène : les deux phases, la phase primaire et la phase secondaire, sont donc des réactions chimiques, ce qui explique la spécificité et la sélectiou. Remarquons que dans cette théorie une hypothèse supplémentaire est nécessaire. Après que l'hydrogène a réagi sur le complexe Pd-acétylénique la molécule éthylénique est encore fixée sur le palladium. Il faut qu'elle soit éliminée et remplacée par une molécule acétylénique dans un temps très court par rapport à la durée de l'action de l'hydrogène sur le complexe, sinon on aurait une molécule saturée. Il faut donc admettre que ces formations si instables sont le résultat de réactions extrêmement rapides.

Hypothèse de l'hydrure métallique. — L'hypothèse de l'hydrure de palladium rend compte, elle aussi, et avec la même simplicité des particularités de la catalyse : il se forme d'abord une combinaison de Pd et d'hydrogène, un complexe labile $Pd^{n}H^{2}$. L'explication de l'action spécifique est immédiate car $Pd^{n}H^{2}$ est un composé chimique différent de $Pt^{n}H^{2}$; puis $Pd^{n}H^{2}$ en présence d'un mélange d'acétylénique et d'éthylénique réagit de préférence sur l'acétylénique de même qu'un réactif dans un mélange de deux sels réagit d'abord sur l'un d'eux puis sur l'autre.

La réaction $Pd^{n}H^{2}$ + acétylénique = Pd^{n} + éthylénique provoque la déshydrogénation du palladium. Il n'est plus actif tant qu'il n'a pas rencontré à nouveau l'hydrogène. Ainsi s'explique aisément l'élimination de la molécule éthylénique.

Circonstances qui président à la formation de la pellicule catalysatrice. — Nous avons vu que dès le début de la catalyse, le métal était attiré à la surface de séparation eau-liquide organique. Quelle est la force qui, au hasard des chocs, y maintient appliquées les micelles ? L'affinité du palladium pour le composé à hydrogéner ? Non, car si l'on agite le mélange du colloïde et du liquide non saturé, seul ou en présence de solvant, en l'abseuce d'hydrogène, rien ne se produit. Mais dès que l'on introduit ce gaz, le métal quitte l'état colloïdal pour aller vers la région où se trouve le composé à réduire. D'autre part, si l'on agite un mélange de colloïde et de solvant seul sans composé non saturé, la pellicule se forme encore, mais elle est notablement moins homogène, comme une membrane qui ne serait maintenue que par une force beaucoup plus faible. La pellicule catalysatrice est donc le résultat de deux actions : il y a d'abord modification du palladium sous l'influence de l'hydrogène, puis adhérence du complexe hydrogéné à la surface de séparation par suite de son affinité pour la phase organique.

On sait évidemment que le palladium possède la propriété de

dissoudre (15) des quantités notables d'hydrogène; Paal et Amberger ont montré que le palladium colloïdal pouvait absorber jusqu'à 1/2 atome d'hydrogène par atome de palladium. La modification que mettent en évidence les phénomènes décrits, est-elle due à une simple dissolution? Je ne le pense pas. D'une part parce que l'on peut réaliser les mêmes expériences en remplaçant le palladium par le platine, métal infiniment moins avide d'hydrogène; il se forme aussi une pellicule de platine.

D'autre part, on peut bien imaginer que la dissolution de l'H dans le colloïde le fasse floculer mais le fait que, même en l'absence de composé à réduire, le métal vienne se coller à la surface eau-milieu organique, indique une dissymétrie des grains, dissymétrie incompatible avec une solution homogène, mais très plausible avec une combinaison : dans le complexe Pd^nH^2, la portion H^2 s'orienterait vers le liquide organique, tandis que l'énorme masse Pd^n (16) resterait dans l'eau où elle se trouvait primitivement. Aussi, en l'absence de corps non saturés, la formation de la pellicule et la dissymétrie de ses faces s'expliquerait par l'orientation des molécules de la combinaison Pd^nH^2. En présence de composés à hydrogéner, à cette force d'orientation, s'ajouterait l'attraction puissante du complexe pour ces composés.

Cette hypothèse trouve sa confirmation dans les remarques de M. Devaux et les recherches modernes sur les couches minces à la surface de l'eau, couches d'acides gras par exemple, où l'on voit une pellicule dissymétrique dont le côté mouillé par l'eau est formé des groupements CO^2H et l'autre, non mouillé, par la chaîne hydrocarbonée qui fuit l'eau.

Le mécanisme de la catalyse est ensuite le suivant : la face hydrogénée, non mouillée par l'eau, en présence d'un mélange d'acétylénique et d'éthylénique attire à elle de préférence les molécules acétyléniques, de même que dans l'électrolyse d'un laiton il se dépose d'abord sur la cathode tous les atomes cuivre. Il se forme alors un autre complexe Pd^nH^2-acétylénique (17), complexe dont la formation doit, comme le pensent MM. Armstrong et Hilditch, précéder la réduction, pour pouvoir expliquer l'action sélective : à un instant donné la pellicule est entièrement tapissée d'acé-

(15) On a montré à plusieurs reprises qu'il s'agit d'une simple dissolution. L'étude des spectres de rayon X a permis à M. Mac Keehan, *Physical Review* 2, 1923, t. 21, p. 334, de confirmer cette façon de voir.

(16) Pd^n, ou encore Pd^n — amidon.

(17) L'existence d'une combinaison d'addition hydrure-acétylénique est encore vérifiée par le fait que l'addition doit avoir lieu en un point précis de la molécule, ici la triple liaison, puisque l'on sait depuis les travaux de Vavon que des corps à plusieurs fonctions non saturées voient ces fonctions réduites les unes après les autres. J'en ai un autre exemple : si l'on fixe deux atomes d'hydrogène par le palladium colloïdal sur un alcool à la fois acétylénique et éthylénique l'alcool $CH \equiv C - CHOH - CH = CH^2$ qui m'a été donné par M. Lespieau, la presque totalité de l'hydrogène 1 at., 92 se fixe sur la triple liaison : c'est donc par elle que l'alcool était soudé à l'hydrure. La double liaison étant très proche, il se trouve ici qu'elle est en partie réduite.

tylénique ce qui évite que, au hasard des chocs, les molécules éthyléniques viennent réagir. Puis la réduction a lieu ; la combinaison se décompose :

$$Pd^nH^2 - \text{acétylénique} = Pd^n + \text{éthylénique}.$$

En ce point, la pellicule se trouve alors déshydrogénée ; elle lâche la molécule éthylénique ; enfin une molécule d'hydrogène rencontrant à nouveau le point déshydrogéné, le cycle recommence.

En résumé, ce cas particulier de catalyse s'analyse très bien si l'on imagine que la fixation d'hydrogène a lieu en trois temps :

1° Formation d'un complexe palladium-hydrogène ;

2° Formation d'un autre complexe d'addition palladium hydrogéné, corps organique ;

3° Décomposition de ce dernier complexe.

On peut étendre cette théorie à tous les cas de catalyse hydrogénante à froid par les métaux, en particulier aux « noirs ».

Mais alors une objection se présente : pourquoi le noir de palladium ne réagit-il pas comme le colloïde. Il est certain que celui que l'on prépare par la méthode Loew-Vavon conduit au mélange saturé-éthylénique-acétylénique. Les surfaces catalysatrices ne sont pas les mêmes ; dans le noir elle n'est pas plane mais infiniment plus accidentée et l'on peut imaginer que dans ces conditions une molécule organique soit en contact avec plusieurs molécules Pd^nH^2, d'où saturation complète. J'ai déjà dit (note 14) que j'avais préparé un noir dont l'action était identique à celle du colloïde ; il se présentait sous la forme de petites écailles ; sa surface était très différente de celle du noir Loew-Vavon.

Une explication de la fatigue temporaire du noir de platine : Quand on n'emploie qu'une petite quantité de catalyseur, la vitesse d'hydrogénation va constamment en diminuant, par suite d'une fatigue croissante du métal. Cela est particulièrement net avec les colloïdes qui sont toujours pris en très faible quantité, mais a lieu aussi avec le noir. M. Vavon (18) a montré que cette fatigue n'était que temporaire et que l'on pouvait régénérer le platine en le séchant et en l'oxydant par l'air, en quelques jours à la température ordinaire, en 30 minutes à 200°. Dans la théorie de l'hydrure, on pourrait s'expliquer de la façon suivante, le rôle de l'oxydation :

Les molécules d'hydrogène qui viennent former le complexe d'addition P^nH^2 ne sont pas toutes au même niveau d'énergie : il s'en trouve de très actives qui dépensent, dans leur union avec le platine, suffisamment d'affinité pour que le complexe ne soit pas décomposable par la molécule organique. A chaque instant un certain nombre de points de la surface catalysatrice resteraient hydrogénés définitivement et seraient donc perdus. L'oxydation utilisée par Vavon aurait alors pour but de régénérer les points « empoisonnés » par l'hydrogène en le brûlant. Cela est possible, même à froid, car on sait qu'un platine inutilisable pour la catalyse hydrogénante est encore très énergique dans l'oxydation.

(18) VAVON, Thèse, Paris 1913, p. 22-23 et aussi *Annales de Chimie*.

N° 145. — Sur les lois de combustion des poudres colloïdales. 3e note; par Henri MURAOUR.

(19.7.1927.)

L'étude des lois de combustion des poudres colloïdales a déjà fait l'objet de plusieurs notes (1), elle a été poursuivie. Nous nous proposons de publier aujourd'hui les conclusions qu'il est possible de formuler, le détail des expériences devant faire l'objet de notes ultérieures.

Rappelons tout d'abord les hypothèses qui nous ont servi de guide dans cette étude (2).

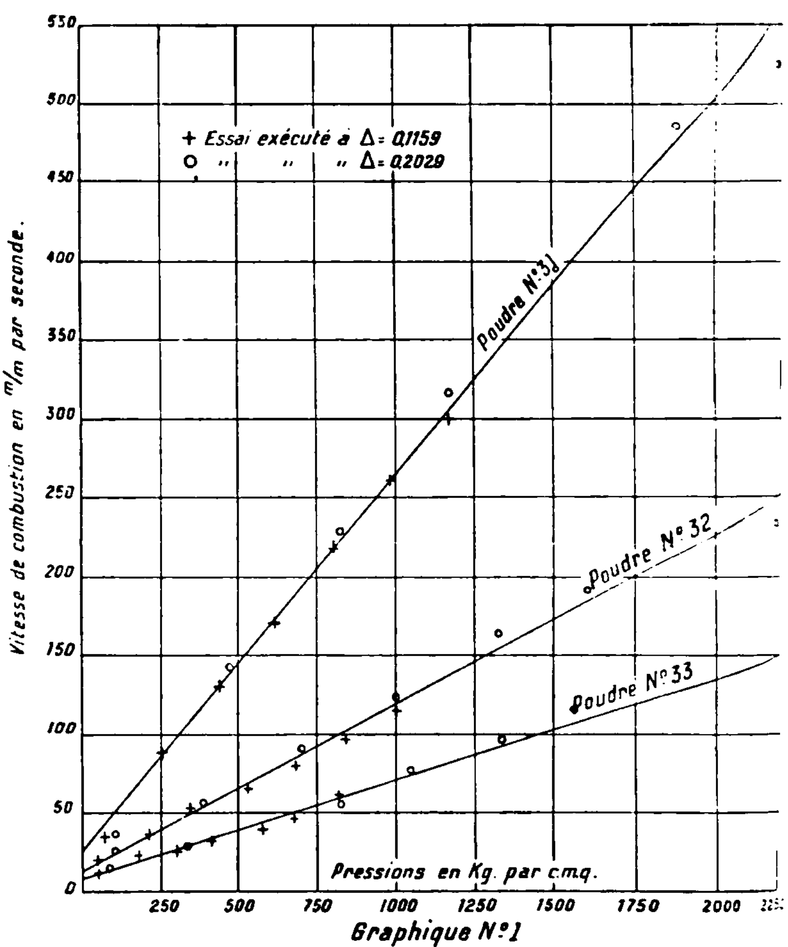
Nous considérons une molécule explosive (nitrocellulose, nitroglycérine, acide picrique) non pas comme une molécule particulièrement instable mais comme une molécule de stabilité normale donnant naissance par destruction à un mélange (groupes NO^2 ou NO^2-O-, résidus hydrocarbonés), susceptible de réagir avec formation d'un grand volume de gaz portés à haute température. Pour décomposer une molécule explosive il faut, comme pour une molécule non explosive, lui apporter une certaine quantité d'énergie, quantité bien déterminée si la molécule est prise à une température également bien déterminée, 0° par exemple. Nous admettrons que cette quantité d'énergie est indépendante de la pression.

Dans la combustion en vase clos d'une poudre colloïdale, nous admettrons que l'énergie nécessaire à la décomposition de la molécule explosive est apportée par le choc des molécules gazeuses dégagées. La vitesse de combustion doit donc être directement proportionnelle à la pression et si la surface d'émission reste constante nous devons obtenir une courbe pression-temps qui sera une courbe logarithmique légèrement déformée sous l'influence du co-volume. (Voir *Bull.* t. **39**, 1926, p. 985) (3).

(1) Voir *Bull.*, 1926, t. **39-40**, p. 841 ; 1926, p. 981 ; 1926, p. 1115.

(2) Voir *Bull.*, 1926, t. **39-40**, p. 1711 ; 1927, t. **41-42**, p. 620.

(3) A cette théorie on pourrait objecter que les quantités de chaleur à céder à la poudre pour la décomposer sont assez considérables et se demander si les gaz sont susceptibles de céder cette quantité de chaleur en quelques millièmes de seconde. Nous avons cherché à déterminer la quantité de chaleur que les gaz peuvent céder à une paroi froide en utilisant des expériences effectuées en brûlant une même poudre à une même densité de chargement, une première fois dans une bombe de 150 cc. et une seconde fois dans la même bombe avec plaque de refroidissement. Nous avons ainsi trouvé que les quantités de chaleur cédées par les gaz, dans l'unité de temps et par unité de surface, sont près de deux fois plus grandes que celles cédées dans les mêmes conditions à la surface de la poudre (*Bull.*, 1927, p. 24). Ce résultat assez paradoxal, a peut-être son origine dans le fait que dans la couche gazeuse en contact direct avec la surface de la poudre les réactions ne sont probablement pas encore terminées, cette couche serait donc à une température inférieure à celle de la masse gazeuse qui entoure les brins (nous avons montré que cette masse gazeuse n'agit sur la vitesse de combustion que par sa pression et non par sa température). Peut-être aussi les différences d'écrasement des crushers, observées dans les expé-



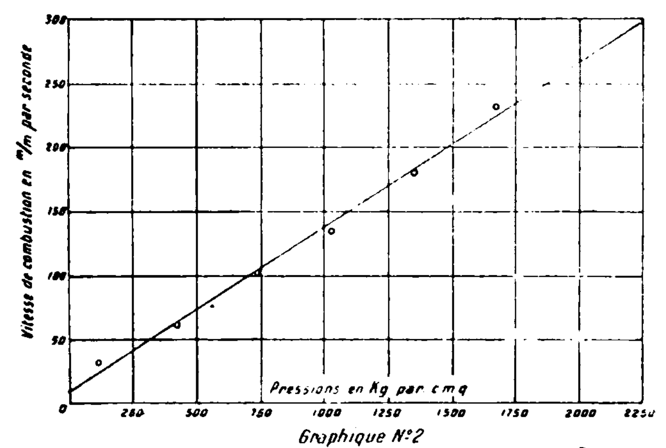
Variation de la vitesse de combustion en fonction de la pression pour des poudres sans dissolvant.

N°31. Haute température d'explosion. — N°32. température d'explosion normale
N°33. Basse température d'explosion. — Épaisseur d'étirage des 3 échantillons 2 m/m

riences avec et sans lame de refroidissement, conduisent-elles à une évaluation par excès de la perte de pression due à l'influence du refroidissement. Si le crusher subit un léger écrasement complémentaire après le maximum de pression, il est en effet possible que cet écrasement complémentaire soit plus faible dans les expériences exécutées avec lame, que dans les expériences exécutées sans lame, la pression tombant alors plus rapidement après le maximum. Les différences d'écrasement observées entre les expériences avec et sans lame auraient alors une double origine : 1° chute de pression due à l'influence du refroidissement par les parois ; 2° diminution de l'écrasement complémentaire du crusher après le maximum de pression.

A partir des essais à la bombe, et en utilisant la méthode de calcul indiquée pour la première fois par M. Vieille, il est possible de calculer la vitesse de combustion pour différentes pressions.

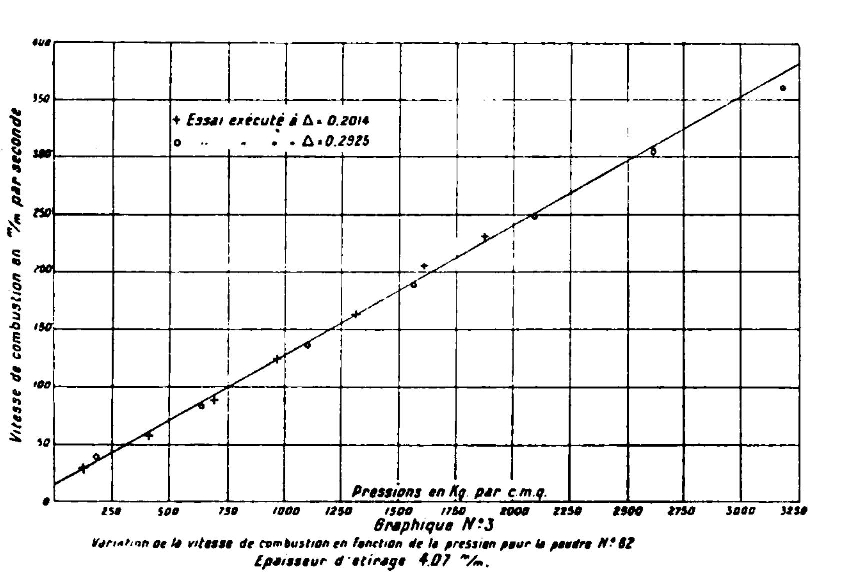
On trouvera ci-joint sous forme de graphiques (n°s 1, 2, 3) les



Graphique N°2

Variation de la vitesse de combustion en fonction de la pression pour la poudre N°63

Epaisseur d'etirage 2 m/m Δ = 0.2029



Graphique N°3

Variation de la vitesse de combustion en fonction de la pression pour la poudre N° 62

Epaisseur d'etirage 4.07 m/m.

résultats de ces calculs effectués pour une série d'expériences exécutées dans une bombe type Krupp, avec des échantillons de poudre tubulaires ayant les caractéristiques suivantes :

Poudre n° 31 à haute température d'explosion : environ 3450°.

Composition : coton collodion, 50 ; nitroglycérine, 50 ; aniline, 1 (en sus).

Dimensions : étirage à 8,8/4, épaisseur d'étirage 2,40, épaisseur moyenne mesurée 2,55, longueur des tubes 110 mm.

Poudre n° 32 à température d'explosion normale : environ 2590°.

Composition : coton poudre à 11,7 0/0, N, 67,5 ; nitroglycérine, 27,5 : centralite, 5 ; diphénylamine, 0,75 (en sus).

Dimensions : étirage à 8,8/4, épaisseur d'étirage 2,40, épaisseur moyenne mesurée 2,45, longueur 110 mm.

Poudre n° 33 à basse température d'explosion : environ 1820°.

Composition : coton poudre à 11,7 0/0 ; N, 60, nitroglycérine, 25 ; centralite, 15.

Dimensions : étirage à 8,8/4, épaisseur d'étirage 2,40, épaisseur moyenne mesurée 2,45, long. 110 mm.

Poudre n° 63 à température d'explosion normale :

Composition : coton poudre à 11,7 0/0 ; N, 67,5 ; nitroglycérine 27,5 ; centralite, 5 ; diphénylamine, 0,5 en sus.

Dimensions : étirage à 8,8/4,8, épaisseur d'étirage 2 mm. : épaisseur moyenne mesurée 2 mm., long. 110 mm.

Poudre n° 62 à température d'explosion normale :

Composition : coton poudre à 11,7 0/0 ; N, 66 ; nitroglycérine, 27 centralite, 5 ; diphénylamine, 2.

Dimensions : étirage à 15/6,86, épaisseur d'étirage, 4,07, épaisseur moyenne mesurée, 4,23, longueur des tubes environ 500 mm.

Les expériences ont été exécutées à $\Delta = 0,1159$ et $0,2029$ pour les poudres n° 31, 32, 33.

A $\Delta = 0,2014$ et $0,2925$ pour la poudre 62, à $\Delta = 0,2029$ pour la poudre n° 63.

Une simple inspection des graphiques montre que pour chacun d'eux les points expérimentaux se placent remarquablement sur une droite moyenne. Pour toutes les poudres étudiées la loi qui règle la vitesse de combustion en fonction de la pression peut donc être représentée par une formule linéaire :

$$V = a + bP$$

a devenant négligeable à haute pression.

Voici les équations des droites moyennes par les différents échantillons examinés :

	V en mm. par sec.
Poudre n° 31	24,4 + 0,2401 P
— n° 32	12,0 + 0,1070 P
— n° 33	7,1 + 0,0644 P
— n° 63	10,7 + 0,1276 P
— n° 62	14,0 + 0,1126 P

Il est intéressant de noter que le coefficient de vivacité K_1 défini dans nos notes antérieures et qu'il est facile de déterminer rapidement à la bombe, permet de calculer avec une très bonne approxi-

mation la vitesse de combustion sous une pression donnée :

$$\text{La formule : } V = \frac{P \times \text{épaisseur de la poudre}}{K_1}$$

fournit en effet directement la vitesse de combustion en centim. par seconde sous la pression P.

Le tableau A annexé à cette note, montre qu'il y a accord satisfaisant pour les fortes pressions entre les vitesses de combustion ainsi calculées et les vitesses de combustion déduites des graphiques (droites moyennes).

Par suite de l'existence du coefficient *a* les vitesses calculées à partir de K_1 sont pour les faibles pressions (500 kg. et au-dessous), nettement inférieures aux vitesses déduites des graphiques.

Variation de la vitesse de combustion en fonction de Q.

Il est intéressant de rechercher comment varie, pour une même pression, la vitesse de combustion des poudres en fonction de Q (nombre des calories dégagées par la combustion de 1 kgr. de poudre). Nous prendrons comme valeur de Q la valeur calculée par la méthode du professeur Poppenberg, c'est-à-dire la valeur au moment du maximum de pression. Nous pouvons ainsi dresser le tableau suivant :

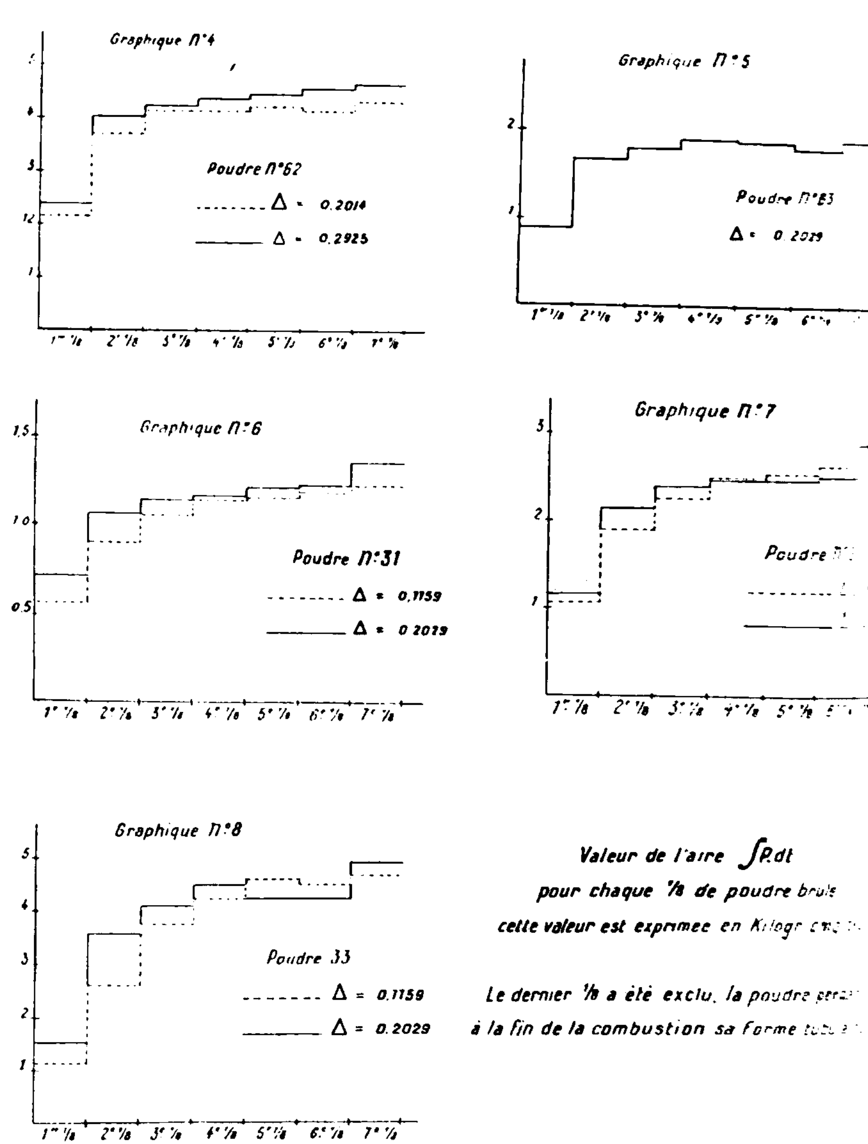
	Vitesse de combustion à 2000 kgr. mm. sec.	Rapport	Valeur de Q kgr. calories	Rapport
Poudre n° 31 à haute température	504	100	1140	100
Poudre n° 32 à température normale	226	45	786	69
Poudre n° 33 à basse température	136	27	538	47

Alors que les différents Q sont dans le rapport 100 — 69 — 47, les vitesses de combustion sont dans le rapport 100 — 45 — 27. Les vitesses varient donc beaucoup plus rapidement que Q.

Aire $\int Pdt$ pour chaque fraction de poudre brûlée.

D'après l'hypothèse formulée, la combustion de la poudre étant due à l'apport d'énergie par le choc des molécules gazeuses dégagées, il en résulte qu'à chaque fraction de poudre brûlée doit correspondre un même nombre de chocs moléculaires, c'est-à-dire une même fraction de l'aire totale $\int Pdt$. Par exemple pour chaque 1/8 de poudre brûlée, les fractions de l'aire doivent être égales. Ce fait découle d'ailleurs de la proportionnalité directe de la vitesse de

combustion à la pression. Les graphiques nos 4 et 5 qui donnent, exprimés en kg/cmq. seconde, la fraction d'aire qui correspond à



chaque 1/8 de la poudre brûlée, mettent ce fait encore plus nettement en évidence. Ils montrent que dans les limites des erreurs d'expérience, les fractions d'aire sont égales, sauf pour le début de la combustion où la fraction d'aire est beaucoup trop faible. Ces graphiques sont relatifs aux poudres nos 62 et 63 qui ont respecti-

vemen un diamètre intérieur de 6,86 et de 4,8 mm. Il est à remarquer que l'accord est moins satisfaisant pour les poudres dont le diamètre intérieur est plus faible. Les graphiques n°s 6, 7 et 8, relatifs aux poudres n°s 31, 32, 33 (diamètre intérieur 4 mm.) montrent que pour ces poudres les fractions successives ont une tendance à augmenter jusqu'à la fin de la combustion. Cette perturbation vient probablement de ce que les poudres de faible diamètre intérieur ne brûlent pas à surface d'émission rigoureusement constante. L'examen de tubes de poudre sans dissolvant ayant un diamètre primitif intérieur de 2,9. incomplètement brûlés dans un canon, nous a montré que le diamètre intérieur des tubes allait en croissant du milieu du brin vers les extrémités, ce diamètre était par exemple de 3,74 au milieu du tube et de 4,04 aux deux extrémités. Ce fait est évidemment dû à l'effet d'érosion que produisent les gaz formés sous pression à l'intérieur du tube et qui s'échappent avec une grande vitesse par les deux extrémités. Cet effet d'érosion entraîne, au début de la combustion, une augmentation de la surface d'émission, par conséquent, une diminution de la fraction d'aire $\int Pdt$. A la fin de la combustion la surface d'émission tend au contraire à diminuer. Cette influence du diamètre intérieur sur la perturbation à l'origine est mise en évidence par le tableau B, dressé à partir d'expériences exécutées dans la bombe Krupp avec 4 poudres ayant approximativement la même composition chimique mais des épaisseurs et des diamètres intérieurs différents. Pour comparer les résultats obtenus avec ces différentes poudres, nous avons divisé par l'épaisseur de la poudre les fractions d'aires qui correspondent à la combustion d'une même fraction (1/8) de la poudre. S'il n'y avait pas de perturbation, on devrait obtenir ainsi un nombre constant. Le tableau montre nettement *que la perturbation à l'origine est d'autant plus grande que le diamètre intérieur de la poudre est plus faible* (4).

Mais cette action érosive des gaz dégagés à l'intérieur des tubes, si elle existe, n'est pas la cause unique de la réduction d'aire observée au début de la combustion. Une réduction d'aire s'observe en effet, bien qu'à un moindre degré, avec la poudre n° 62 dont le diamètre intérieur est tel (6^{mm},86) qu'une action érosive notable des gaz paraît peu probable (5). Une autre cause agit donc probablement

(4) Ni dans ce tableau, ni dans les graphiques nous n'avons utilisé les nombres relatifs à la combustion du dernier 1/8 car à ce moment la poudre perd sa forme tubulaire, il existe même une perturbation visible pour la septième fraction.

(5) Nous ne tenons pas compte de la réduction de la surface d'émission qui se produit toujours, même si la combustion est régulière, par suite de la diminution de la longueur des tubes et de la disparition des surfaces latérales d'émission aux deux extrémités. Cette réduction n'est cependant pas complètement négligeable. Pour une poudre tubulaire de 8,8 de diamètre ext. et 4,5 de diamètre intér. (épaisseur 2^{mm},15) en brins de 110 mm. de longueur, la surface d'émission est réduite à la fin de la combustion de 3,90/0. Cette réduction de la surface d'émission agit sur la courbe pression temps en sens inverse de l'influence du co-volume.

en même temps que l'effet d'érosion. Nous avons déjà indiqué l'influence possible du rayonnement calorifique de la masse gazeuse mais cet apport d'énergie ne paraît pas devoir être suffisant pour expliquer la forte réduction d'aire observée. Une autre cause, non encore signalée, semble pouvoir jouer un rôle non négligeable : l'*échauffement des couches de poudre par conductibilité*. L'égalité des fractions d'aire $\int P dt$ pour chaque fraction de poudre brûlée n'existe en effet que si toutes les fractions de la poudre sont à la même température, si la poudre a été échauffée sur une partie de son épaisseur par conductibilité la fraction d'aire correspondante sera plus petite, un échauffement de 110° au-dessus de la température normale réduisant la fraction d'aire d'environ 50 0/0. Or, au début de la combustion et en particulier pendant la période d'amorçage il doit se produire un échauffement des couches superficielles de la poudre, échauffement qu'il est difficile de calculer par suite du manque de données numériques, mais qui peut avoir une part importante dans la réduction d'aire observée (6).

En résumé :

1° Les variations sous l'influence de la pression de la vitesse de combustion des poudres colloïdales homogènes (du type sans dissolvant) peuvent être représentées par une formule linéaire :

$$V = a + bP$$

Le coefficient a devenant pratiquement négligeable à haute pression.

Cette formule a été vérifiée pour des poudres dont la température

(6) Il est important de noter que l'influence perturbatrice de l'échauffement par conductibilité sera d'autant plus forte que l'épaisseur de la poudre sera plus faible. Or, dans les expériences utilisées pour mettre en évidence l'influence du diamètre intérieur (tableau B) non seulement ce diamètre, mais aussi l'épaisseur vont en diminuant de la poudre 62 à la poudre 64 (avec cependant une inversion pour les poudres 32 et 63). Il est donc possible que l'épaisseur plus faible de la poudre 64 soit la cause principale de la forte réduction d'aire observée par cette poudre au début de la combustion, la réduction du diamètre intérieur ne jouant peut-être qu'un rôle secondaire. La question ne pouvait être tranchée qu'en exécutant, dans une bombe Krupp, des expériences avec des poudres d'épaisseur différentes, mais de même diamètre intérieur.

D'autre part on notera qu'à faible densité de chargement les aires sont généralement un peu plus faibles qu'à forte densité (voir graphiques nos 4, 5, 6, 7 et 8). Or à faible densité de chargement la combustion de la poudre est plus lente et l'influence de l'échauffement par conductibilité doit être plus notable. Ici aussi il faut peut-être rechercher l'origine de la légère perturbation observée dans le fait que la poudre ne peu pas être considérée, en toute rigueur, comme ayant pendant la combustion, sur toute son épaisseur, une température constante.

d'explosion variait de 1820 à 3450° et l'épaisseur de 2 mm. à 4mm,07.

2° Pour les hautes pressions la vitesse de combustion de ces poudres sous une pression P peut être calculée avec une excellente approximation à partir de la constante K_1 par la formule :

$$V \text{ en cm. par sec.} = \frac{P \times e}{K_1}$$

dans laquelle P représente la pression exprimée en kilogr. par cmq et *e* l'épaisseur d'étirage de la poudre.

TABLEAU A.

Comparaison des vitesses de combustion sous une pression P :

Calculées :
1° Par la formule :
$$V \text{ en cm. par sec.} = \frac{P \times \text{épaisseur d'étirage}}{K_1}$$
2° A partir de l'équation de la droite moyenne :
$$V \text{ en mm. par sec.} = a + bP$$
(équation déduite des tracés expérimentaux)

Poudre n° 31 à haute température d'explosion (environ 3450°).
Épaisseur d'étirage, 2mm,4; valeur de K_1, 95,9.
Équation de la droite moyenne, V en mm. par sec. = 24,4 + 0,2401 P.

Pression en kilogr. par cmq.	Vitesse de combustion en cm. par seconde	
	d'après le graphique (droite moyenne)	d'après la formule $\frac{P \times e}{K_1}$
500	14,4	12,5
1000	26,4	25,0
2000	50,5	50,0
3000	74,5	75,0
4000	98,4	100,0

Poudre n° 32 à température d'explosion normale (environ 2590°).
Epaisseur d'étirage, 2mm,4; valeur de K_1, 198.
Équation de la droite moyenne, V en mm. par sec. = 12,0 + 0,1070 P.

Pression en kilogr. par cmq.	Vitesse de combustion en cm. par seconde	
	d'après le graphique (droite moyenne)	d'après la formule $\frac{P \times e}{K_1}$
500	6,5	6,06
1000	11,9	12,12
2000	22,6	24,25
3000	33,3	36,4
4000	44,0	48,5

Poudre n° 33 à basse température d'explosion (environ 1820°).
Épaisseur d'étirage, 2^mm^,4 ; valeur de K_1, 342.
Équation de la droite moyenne, V en mm. par sec. = 7,1 + 0,0644 P.

Pression en kilogr. par cmq,	Vitesse de combustion en cm. par seconde	
	d'après le graphique (droite moyenne)	d'après la formule $\frac{P \times e}{K_1}$
500	3,93	3,51
1000	7,15	7,02
2000	13,6	14,04
3000	20,0	21,0
4000	26,5	28,1

Poudre n° 63 à température d'explosion normale.
Épaisseur d'étirage, 2 mm.; valeur de K_1, 148.
Équation de la droite moyenne, V en mm. par sec. = 10,7 + 0,1276 P.

Pression en kilogr. par cmq.	Vitesse de combustion en cm. par seconde	
	d'après le graphique (droite moyenne)	d'après la formule $\frac{P \times e}{K_1}$
500	7,45	6,75
1000	13,8	13,5
2000	26,6	27,0
3000	39,4	40,5
4000	52,1	54,0

Poudre n° 62 à température d'explosion normale.
Épaisseur d'étirage, 4mm,07; valeur de K_1, 336.
Équation de la droite moyenne, V en mm. par sec. = 14,0 + 0,1126 P.

Pression en kilogr. par cmq.	Vitesse de combustion en cm. par seconde	
	d'après le graphique (droite moyenne)	d'après la formule $\frac{P \times e}{K_1}$
500	7,03	6,05
1000	12,66	12,10
2000	24,00	24,20
3000	35,20	36,40
4000	46,40	48,50

TABLEAU B.

Muméro de l'échantillon....	64	32	63	62
Diamère intérieur en mm...	2,9	4,00	4,8	6,86
Épaisseur en mm..........	1,0	2,45	2,0	4,23

Valeur de : $\frac{\text{aire pour chaque } 1/8}{\text{épaisseur} \times 10}$

1° 1/8....................	29	33	43	51
2° 1/8....................	74	78	83	88
3° 1/8....................	85	93	90	98
4° 1/8....................	96	102	96	98
5° 1/8....................	94	105	94	101
6° 1/8....................	97	107	80	99
7° 1/8....................	104	118	96	102

N° 146. — Mutarotation et réaction du milieu; par H. COLIN et Mlle A. CHAUDUN.

(23.7.1927.)

Les sucres doués de mutarotation, glucose, lévulose, maltose, lactose, etc..., tendent vers leur forme stable avec des vitesses très différentes et qui dépendent dans une large mesure de certains facteurs, notamment de la température et de la réaction du milieu.

L'influence de l'alcalinité est particulièrement remarquable. Il est classique que le pouvoir rotatoire limite des glucides réducteurs est atteint presque instantanément en présence d'un alcali, même à

dose très faible, insuffisante pour provoquer les transformations profondes décrites par Lobry de Bruyn et Van Eckenstein. Dans leur travail sur la mutarotation, paru en 1892, Schulze et Tollens (1) s'émerveillaient qu'une solution ammoniacale de titre *centi-normal* pût accélérer l'évolution du glucose. En réalité, la sensibilité de la réaction est beaucoup plus grande, nous avons eu maintes fois l'occasion de le vérifier; les liqueurs normales de soude ou d'ammoniaque, diluées au cinq-millième, favorisent encore nettement la transformation du glucose.

Mais c'est avec le lévulose surtout que la limite de sensibilité se trouve reculée de façon presque invraisemblable; la soude et l'ammoniaque au trois-millième normales amènent immédiatement le produit à sa forme stable; au cinq-millième, elles accélèrent encore notablement la réaction et il faut aller jusqu'au trente-cinq millième pour voir cesser toute action.

Ces faits ne sauraient être mis en doute et rien n'est plus facile que de les vérifier en opérant comme il suit : on dissout rapidement dans l'eau un poids quelconque de sucre; on prélève alors deux volumes égaux de la solution qu'on introduit au même instant dans des quantités égales d'eau pure et d'eau alcaline; les variations de pouvoir rotatoire des deux liqueurs sont suivies au polarimètre de précision Jobin et Yvon ($\lambda = 5461$) et permettent d'apprécier dans chaque cas les vitesses d'évolution.

Sans se faire sentir à des doses aussi minimes, l'influence des bases diluées sur l'évolution du glucose n'en est pas moins intéressante, d'autant que la durée appréciable de la transformation, les limites étendues entre lesquelles varie le pouvoir rotatoire (de 130 à 61,9 pour $\lambda = 5461$) permettent des mesures suffisamment précises. On constate tout d'abord qu'à partir du moment où la concentration de NH^3, par exemple, est inférieure à $n/40$, le pouvoir rotatoire limite n'est plus atteint immédiatement; à la dose de $n/250$, la vitesse est multipliée par 23 environ; l'ammoniaque $n/500$ agit encore légèrement, mais on n'observe plus aucune accélération à $n/7500$.

On a coutume de rapporter aux ions hydroxyle l'influence des bases sur la vitesse d'évolution des sucres. S'il en est ainsi, on doit s'attendre à voir les différentes bases exercer une action d'autant plus marquée qu'elles sont plus dissociées. Nous avons fait figurer dans les tableaux ci-contre les déviations polarimétriques, après un même temps, des solutions de glucose pures ou additionnées de soude ou d'ammoniaque. On opère de la façon indiquée précédemment, les conditions expérimentales étant les suivantes : concentration du glucose = 4 0/0, $\lambda = 5461$, $l = 5$ dm., $t = 14°2$.

On voit que l'ammoniaque, peu dissociée, accélère la transformation du glucose moins que ne le fait une base forte telle que la soude; cependant, à mesure que la dilution augmente, les actions de NH^3 et de $NaOH$ tendent à devenir parallèles : elles sont identiques à la dose de N/5500; on en conclut que *la concentration en ions OH est alors la même*.

(1) Schulze et Tollens. *Ann. d. Chem.* 1892, t. 291, p. 49.

I. — *Ammoniaque et soude.*

a) NH^3 et NaOH *n*/550.

Temps	Témoin	NH^3	NaOH
5m	18°95	16°13	13°09
20	17,98	12,23	11,37
35	17,15	11,53	11,36
70	15,40	11,41	11,36

b) NH^3 et NaOH *n*/1100.

Temps	Témoin	NH^3	NaOH
5m	18°94	17°07	14°79
25	17,65	12,71	11,61
35	16,80	11,97	11,42
65	15,44	11,43	11,36

c) NH^3 et NaOH *n*/2750.

Temps	Témoin	NH^3	NaOH
5m	19°04	18°40	18°06
20	18,20	15,80	14,72
35	17,27	13,98	12,67
50	16,46	12,74	12,02

d) NH^3 et NaOH *n*/5500.

Temps	Témoin	NH^3	NaOH
5m	18°95	18°95	18,92
20	18,05	16,94	16,70
35	17	15,18	14,92
50	16,40	14,45	14,26
80	15,23	12,99	12,75

e) NH^3 et NaOH *n*/6800.

Temps	Témoin	NH^3	NaOH
5m	19°10	19°10	19°10
20	18,15	18,10	18,11
50	16,92	16,91	16,90

On a donc là un moyen très simple et, semble-t-il, rigoureux de déterminer le degré de dilution à partir duquel l'ammoniaque est totalement dissociée. La méthode est d'autant plus précieuse que les mesures des conductibilités électriques deviennent impossibles dès que la teneur en ammoniaque tombe au-dessous de N/25.

Des expériences de tous points semblables aux précédentes nous ont montré que la potasse, la lithine et même la chaux, du moins pour des concentrations inférieures à N/500, agissent exactement comme la soude.

Si l'on compare à NH^3 une ammoniaque substituée, la méthyl-

amine, par exemple, on constate que son action est nettement supérieure à celle de l'ammoniaque, comme on devait s'y attendre d'après les mesures de conductibilité électrique; mais pour des raisons que nous n'avons pu apercevoir, la méthylamine favorise l'évolution du glucose plus que ne le comporterait son degré de de dissociation. Quant aux bases non conductrices, l'urée et la pyridine, nous pouvons dire que la première, à la dose de 2 0/0 et la seconde au centième normale n'exercent pas la moindre action sur la mutarotation.

L'influence des acides est bien moindre que celle des bases et beaucoup plus complexe; contrairement à ce qu'ont affirmé certains auteurs, elle ne se traduit pas toujours par une augmentation de la vitesse d'évolution.

S'agit-il du glucose, la transformation est *accélérée* par la présence d'un acide quelconque, fort ou faible, du moins tant que la dilution n'est pas trop grande; c'est ce qu'indique le tableau suivant.

Conditions expérimentales : glucose = 3gr,8 0/0 environ, acide = $n/110$, $t = 17°$, $l = 5$ dm., $\lambda = 5461$.

a) HCl.			*b*) CH^3COOH.		
Temps	Témoin	HCl	Temps	Témoin	CH^3COOH
3m	18°50	18°37	2m	18°99	18°88
18	17,40	17,07	12	17,58	17,16
35	16,24	15,77	27	16,26	15,96
48	15,35	14,70			
180	13,63	12,95			

Toute action cesse dès que la concentration s'abaisse au-dessous de $n/200$.

Il en va tout autrement pour le lévulose (2) : les acides forts, suffisamment concentrés, *accélèrent* l'évolution du sucre; ils la *retardent* au contraire lorsque la dilution devient assez grande; les acides faibles, quelle que soit leur concentration, agissent comme les acides forts très dilués et *retardent* la transformation du lévulose.

(2) Il est difficile de déterminer exactement le pouvoir rotatoire instantané du lévulose, en raison de la rapidité de l'évolution des liqueurs; nous l'avons trouvé égal à — 155 environ, 2 minutes après le début de la dissolution, à la température de 15° et pour $\lambda = 5461$; il augmente ensuite algébriquement jusqu'à — 109, ce qui correspond, pour la raie D, à une variation de — 130 à — 92,6.

Action de HCl.

Conditions expérimentales : lévulose = 3 0/0 environ;

$t = 18°$; $l = 5$ dm ; $\lambda = 5461$;

les lectures sont faites toutes les 3 minutes environ.

a) HCl *n*/55.		*b*) HCl *n*/550.		*c*) HCl *n*/5500.		*d*) HCl *n*/13500.	
Témoin	HCl	Témoin	HCl	Témoin	HCl	Témoin	HCl
— 24°26	— 23°59	— 24°50	— 25°	— 24°20	— 24°50	— 24°32	— 24°32
— 22,82	— 21,88	— 22,88	— 23,53	— 23,10	— 23,48	— 23,18	— 23,20
— 22,08	— 21,20	— 22,03	— 22,98	— 22,08	— 22,50	— 22,12	— 22,12
— 21,35	— 20,88	— 21,30	— 22,04	— 21,20	— 21,58		
		— 20,90	— 21,48				

Action de CH^3COOH.

Mêmes conditions expérimentales que pour HCl.

a) CH^3COOH *n*/5,5.		*b*) CH^3COOH *n*/11.		*c*) CH^3COOH *n*/55.	
Témoin	CH^3COOH	Témoin	CH^3COOH	Témoin	CH^3COOH
— 23°97	— 24°30	— 24°	— 24°55	— 24°48	— 25°35
— 22,83	— 23,20	— 23	— 23,70	— 23,38	— 24,18
— 22,13	— 22,60	— 22,23	— 22,97	— 22,67	— 23,55
— 21,63	— 22,10	— 21,70	— 22,45	— 21,99	— 22,84
d) CH^3COOH *n*/550.		*e*) CH^3COOH *n*/5500.		*f*) CH^3COOH *n*/13500.	
Témoin	CH^3COOH	Témoin	CH^3COOH	Témoin	CH^3COOH
— 24°38	— 24°80	— 24°72	— 25°05	— 24°28	— 24°28
— 23,48	— 24,23	— 23,56	— 24,18	— 22,88	— 22,92
— 22,66	— 23,45	— 22,52	— 23,18	— 22,10	— 22,12
— 22,15	— 22,98	— 21,93	— 22,42	— 21,70	— 21,70

N° 147. — Précipitation de l'iridium de ses solutions par l'hydrogène sous pression; par MM. W. IPATIEF et I. ANDREEWSKI.

(4.8.1927.)

Le présent travail est la suite d'un travail antérieur sur l'élimination du platine par l'hydrogène. L'étude de l'élimination de l'iridium fait partie du cycle des travaux sur l'éclaircissement des conditions de l'action mutuelle entre l'hydrogène et les sels de métaux du groupe du platine. Les méthodes d'étude et de séparation des produits obtenus sont, en général, restées les mêmes, seules quelques améliorations dans la partie expérimentale étaient introduites. On est arrivé, après avoir construit un thermostat à air, à augmenter la température d'expérience au-dessus de 100°. Les réactions de l'élimination de l'iridium par l'hydrogène à la température ambiante et aux températures un peu élevées n'étaient pas étudiées car, comme l'a montré l'exemple du platine, elles ne diffèrent que par la durée.

Pour les expériences on a employé les solutions d'un chloroiridate de sodium d'une concentration déterminée et dont les teneurs en iridium métallique étaient connues.

Il suffisait alors le peser le précipité filtré pour déterminer le pourcentage du métal éliminé. En outre, dans les cas d'une élimination incomplète, on faisait des comparaisons colorimétriques, avec des étalons, avant la séparation de l'iridium par l'hydrate d'hydrazine, ce qui était facilité par la coloration intense des solutions. Toutes les données sont réunies dans les deux tableaux donnant les résultats des essais isothermiques à 100° et 103°, c'est-à-dire le pourcentage de métal précipité en fonction de la concentration de la solution en métal, de la pression de l'hydrogène et de la durée de l'action.

Il est intéressant de remarquer que lorsque l'élimination du métal n'était pas complète, surtout dans les expériences courtes, on obtenait une solution d'une couleur bleue. La coloration était due à l'iridium colloïdal qui n'avait pas le temps de se déposer. Quelquefois la solution se déposait le lendemain, mais en général plus vite (6-8 heures). Dans ces cas, avant de faire l'analyse et les déterminations colorimétriques, on attendait le dépôt complet des solutions colloïdales.

Nous pouvons alors, à l'aide des données présentes, affirmer aussi pour l'iridium les mêmes conclusions que nous avons tirées pour le platine :

1° Quand la concentration diminue l'élimination est plus facile;

2° Quand la pression augmente, on constate la même chose;

3° Quand la température augmente l'élimination est également plus facile;

4° Quand le temps de l'expérience est plus long, la quantité du métal éliminé augmente.

Il n'y a presque pas de différence entre les conditions de l'élimination du platine et celle de précipitation de l'iridium, bien que

TABLEAU I. 100°.

N° de série	Temps de chauffage en heures	Pression en atm.	Concentration en 0/0				Remarques
			5	2,5	0,25	0,125	
1	20	10	100	100	100	100	»
2	20	10	100	100	100	100	HCl, 5 0/0
3	20	10	100	100	100	100	NO^3H 5 0/0
4	20	10	100	100	100	100	SO^4H^2, 5 0/0
5	10	10	100	100	100	100	
6	3	10	11	15	100	100	
7	20	7,5	100	100	100	100	
8	15	7,5	100	100	100	100	
9	12	7,5	99	98	100	100	
10	10	7,5	99	99	100	100	
11	6	7,5	78	82	100	100	
12	4	7,5	10	10	0	0	
13	2	7,5	0	0	0	0	
14	20	5	99,3	99,8	100	100	
15	20	3	99	98,1	100	100	
16	10	3	99	99	100	100	
17	3	3	50	99	100	100	

TABLEAU II. 103°.

N° de série	Temps du chauffage en heures	Pression en atm.	Concentration en 0/0			
			5	2,5	0,25	0,125
1	3	3	100	100	100	100
2	2	3	100	100	100	100
3	20	1,5	100	100	100	100
4	10	1,5	100	100	100	100
5	6	1,5	100	100	100	100
6	3	1,5	100	100	100	100
7	2	1,5	100	100	100	100
8	20	1	90	82	100	100
9	15	1	52	83	100	100
10	10	1	13	18	69	100

parfois dans les mêmes conditions l'iridium se dépose plus complètement à 100°.

(Leningrad, 1927.)

N° 148. — L'explication du mécanisme des isomérisations et des réactions spontanées, dans la chimie organique, à l'aide de la théorie de la polarité des valences; par I. **TANASESCU.**

(12.7.1927.)

Bien que la théorie de la dissociation électrolytique ait mis en évidence l'existence d'une parfaite polarité pour les électrolytes les essais qu'on a tentés pour étendre cette conception de polarité aux corps de la chimie organique, ont rencontré dès le commencement de grandes difficultés expérimentales: la plupart des substances organiques sont insolubles dans l'eau, — le milieu ionisant le plus commode, — et même si elles y sont solubles, la dissociation électrolytique est très souvent presque nulle. A cause de ces difficultés, les recherches dans cette direction n'ont progressé que lentement.

Les données de plus en plus précises sur la structure intime de l'atome et de la nature des valences, d'un côté, et les anomalies physico-chimiques de plus eu plus nombreuses, dans la chimie organique, d'un autre côté, ont déterminé les savants, — et spécialement ceux de l'école américaine, — à tenter l'interprétation du mécanisme des réactions des substances organiques, par la théorie de la *polarité des valences*, connue aussi sous le nom de la théorie *positif-négatif*.

Ces chercheurs, influencés par les données actuelles de la conception électronique de la matière, n'ont pas considéré la molécule organique dans sou ensemble, et ont préféré montrer avec la plus grande précision possible, la nature des affinités électriques d'un atome à l'autre, pour comprendre ensuite le mécanisme des réactions de la molécule organique, en espérant pouvoir expliquer à l'aide de cette théorie, *la totalité* des phénomènes de la chimie organique. Bien que, à l'aide de ces conceptions, on ait pu expliquer beaucoup d'anomalies dans la chimie organique, je crois cependant que, pour le moment, il semble prématuré de chercher à préciser le mécanisme intime des liaisons atomiques d'un système aussi complexe que celui de la molécule organique, et qu'une théorie de la polarité, beaucoup plus simplifiée, ne serait pas sans quelque intérêt et pourrait rendre d'appréciables services.

D'ailleurs il est préférable qu'au début, cette théorie soit indépendante des conceptions sur la nature intime des valences, et ensuite, qu'on n'étudie d'abord, à ce point de vue, que les réactions chimiques qui se passent sans apport d'énergie extérieure, et qui, par conséquent, laissent libre jeu à l'équilibre électrique de la molécule.

Dans cette catégorie entrent : *la totalité des phénomènes d'isomérisations spontanées (avec ou sans catalysateurs) et, en général, toutes les réactions qui ont lieu sans aucun apport d'énergie extérieure.*

La théorie que j'ai été amené à proposer, repose sur les postulats suivants que j'énonce sommairement :

« 1° Même si la molécule organique n'est pas capable de fournir

des ions proprement dits, nous pouvons la considérer toujours comme étant susceptible de se diviser virtuellement, en systèmes atomiques, formés, soit par des atomes, soit par des radicaux, chargés de quantités d'électricité égales et de signes contraires.

« Ces radicaux (électropositifs et électronégatifs) pourraient représenter une première phase de divisibilité de la molécule.

« 2° Ces radicaux n'ont pas nécessairement un caractère ionogène, mais, dans certaiues constellations atomiques, ils peuvent devenir des ions proprement dits.

« 3° Les constellations atomiques qui n'ont pas les valences polaires parfaitement neutralisées sont instables. Sitôt qu'elles en ont la possibilité, elles se transforment spontanément en un système dans lequel les caractères positif-négatif sont plus accentués. A la limite, et, s'il en existe la possibilité, elles se tranforment même dans des systèmes ionogènes, et cela, probablement, à cause du fait qu'un tel système permet facilement un arrangement des radicaux qui soit le système le plus stable dans les conditions données. »

Parmi les phénomènes d'isomérisation, très frappantes sont les isomérisations faites sous l'influence de la lumière. Un exemple typique est donnée par l'*o*-nitrobenzaldéhyde.

Quant à la structure attribuée à cette substance, j'ai attiré l'attention sur ce que, telle qu'elle est admise dans la littérature, elle ne peut pas expliquer la totalité de ses réactions, qui, pour la plupart sont anormales, et j'ai été conduit à admettre que l'*o*-nitrobenzaldéhyde est susceptible de réagir sous des formes tautomères (1) :

Dans ce qui suit, même la formulation classique nous permet d'interpréter, sur base de polarité, son isomérisation en acide *o*-nitrosobenzoïque.

(1) I. Tanasescu. Ce *Bulletin* (4), t. 39, p. 1443. *Idem.*, t. **41**, p. 528.

Nota. — De nouvelles recherches entreprises dans cette direction m'autorisent à croire que la structure la plus plausible de l'*o*-nitrobenzaldéhyde est la suivante :

Les deux radicaux, de l'o-nitrobenzaldéhyde, susceptibles de devenir ionogènes sont :

$$\left[C_6H_4 \begin{array}{l} -\overset{|}{C}\;O \\ -N \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \end{array} \right]^- + H^+$$

Le caractère positif-négatif de cette substance est très réduit, de sorte qu'ou pourrait même douter que l'hydrogène indiqué par moi, ait quelque tendance à devenir ionogène. Cependant, il est hors de doute que l'*o*-nitrobenzaldéhyde possède un hydrogène mobile, capable de réagir avec l'iodure de méthyl-magnésium (2), contrairement à ce qu'on pourrait attendre d'après la formule classique de cette substance. (Les isomères méta- et para-nitrobenzaldéhydes n'accusent pas, dans les mêmes conditions, l'existence d'un hydrogène mobile.)

Cette anomalie s'explique aisément si au lieu de la formule classique on lui attribue la formule indiquée par moi plus haut. (Voir aussi la note 1.)

Ayant la possibilité de passer à un système qui a une polarité beaucoup plus prononcée, elle s'isomérise dans l'acide *o*-nitrosobenzoïque, dont les ions respectifs sont :

$$\left[C_6H_4 \begin{array}{l} -C \begin{array}{l} =O \\ -O- \end{array} \\ -N{-}O \end{array} \right]^- + H^+$$

Les *o*-nitrobenzylidènes-polyols, subissent ausssi des isomérisations photochimiques (3). Nous considérons le cas le plus typique, celui de l'*o*-nitro-benzlydène-glycol, dont les radicaux marqués d'une certaine polarité sont :

$$\left[\begin{array}{l} CH^2{-}O \\ | \\ CH^2{-}O \end{array} \!\!> \overset{|}{C} - C_6H_4 - N \begin{array}{l} =O \\ \searrow O \end{array} \right]^- + H^+$$

(2) I. TANASESCU, Ce *Bulletin*, 1926, t. **39**, p. 1443.

(3) *Bulet. Soc. stiinte Cluj*, t. **2**, p. 111. *Idem*, t. **2**, p. 369. (*Centr.-Blatt.*, 1924, t. **2**, p. 2827 et 1926, t. 1, p. 632.

Pour cette substance aussi on a mis en évidence l'existence d'un hydrogène mobile à l'aide de l'iodure de méthyl-magnésium (3).

Par l'isomérisation photochimique, le caractère positif-négatif est accentué :

Beaucoup plus intéressantes, à ce point de vue, sont les isomérisations photochimiques dans la série de l'*o*-nitro-triphénylméthane (4). L'isomérisation de l'*o*-nitro-triphénylméthane est différente, selon le milieu dans lequel on lui fait subir l'influence de la lumière. On peut représenter cette substance au point de vue de la polarité de la manière suivante :

Cette substance a aussi un hydrogène mobile et le caractère positif-négatif est relativement accentué.

Dans un milieu neutre (benzène, chloroforme, etc.) par insolation, le système tend vers un système d'une polarité encore plus accentuée. En effet, l'étude chimique (5) de la substance qui en résulte, nous a montré que dans ces conditions il se forme :

qui est une substance nettement acide (soluble dans les alcalis, etc.)

Mais lorsque le caractère électro-négatif d'un radical est neutralisé par un solvant qui a un caractère nettement positif et qui, en outre, est capable de former avec lui des produits d'addition (6) alors le phénomène s'inverse. Le radical négatif, — l'*o*-nitro-triphénylméthyle — en additionnant de la pyridine, devient lui aussi positif, et dans ce cas, le système devient complètement instable, au point de vue de la polarité :

(4) I. TANASESCU. Ce *Bulletin*, 1926, t. 39, p. 1448.
(5) *Loc. cit.*
(6) Ce *Bulletin*, 1926, t. 39, p. 1449.

$$\left[\text{O} \quad -\text{N=O} \quad \text{C} \quad + \text{Py}\ (n) \right]^{+} + \text{H}^{-}$$

et l'isomérisation se produit dans le sens qui permet la formation d'un radical électronégativant :

$$\left[-\text{N=O} \quad \text{C} \quad + \text{Py}\ (n) \right]^{+} + \text{OH}^{-}$$

(La basicité de l'OH des triphénylcarbinols a été démontré par les travaux de v. Baeyer (7) et ces substances sont désignées sous le nom de bases de « carbonium ».)

En éloignant la pyridine, il reste l'*o*-nitro-triphénylcarbinol, qui devrait avoir un faible caractère acide :

$$\left[-\text{N=O} \quad \text{C} \quad \text{O}- \right]^{-} + \text{H}^{+}$$

Une étude plus approfondie de son comportement chimique nous montrera si ces considérations sont justes.

Ces considérations théoriques sont confirmées d'une manière frappante lorsqu'on imprime au radical triphéuylméthylique un caractère nettement électronégatif ou électropositif.

En effet l'hexanitro-triphénylméthane, ne subit aucune isomérisation photochimique (8).

Les radicaux susceptibles d'ionisation de cette substance sont

$$\left[\text{NO}^2 \quad \text{NO}^2 \quad \text{C} \quad \text{NO}^2 \quad \text{NO}^2 \quad \text{NO}^2 \quad \text{NO}^2 \right]^{-} + \text{H}^{+}$$

(7) V. Baeyer, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 2624, etc.
(8) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1718.

Elle a un caractère positif-négatif très accentué. Sa grande insolubilité rend impossible une mesure de conductibilité électrolytique, qui devrait pourtant exister avec certitude. Or, d'après la théorie de la polarité des valences telle que je l'ai formulée, il n'y aucun motif pour que cette substance ait une tendance à s'isomériser. C'est ce que l'expérience confirme.

En solution pyridique, le phénomène est beaucoup plus complexe à cause de la formation des produits d'addition, fortement colorés, et qui rendent inefficace l'action de la lumière. A cause de ces inconvenients on n'a pu vérifier jusqu'à présent si, dans ces conditions, on peut obtenir un nitroso-carbinol. Des essais préliminaires m'autorisent à croire qu'une pareille isomérisation n'est pas possible.

Si l'on fait des expériences à ce point de vue avec l'*o*-nitro-paradiamino-triphénylméthane :

$$—NO^2$$

$$H^2N— \quad C— \quad —NH^2$$
$$H$$

les résultats sont des plus intéressants. Les radicaux de cette substance susceptibles de devenir ions sont :

$$\left[NO^2 \quad H^2N— \quad C \quad —NH^2 \right]^{+} \; H^{+}$$

Le système est instable, et se transforme sous l'influence de la lumière avec la plus grande facilité en *o*-nitroso-paradiamino-triphénylméthane-carbinol, avec les ions :

$$\left[NO \quad H^2N \quad —C— \quad NH^2 \right]^{+} + OH^{-}$$

Ces comportements photochimiques et leur interprétation à l'aide de la théorie positif-négatif, remettent en discussion sur une nouvelle base la question des *bases carbonium*. V. Baeyer et beaucoup d'autres chercheurs, ont montré que les carbinols de la série des triphénylméthanes sont des substances nettement basiques et que cette basicité s'accroit en même temps que l'accumulation des radicaux électropositifs sur le noyau, chose qu'on peut prévoir à l'aide de cette nouvelle théorie.

Par contre l'on comprend aisément, pourqnoi, lorsque le radical triphénylméthyle a un caractère électronégatif très prononcé, *il est impossible d'obtenir des carbinols.* Par exemple, on ne connaît pas le carbinol de la leucaurine, car ce système est stable au point de vue de la répartition électrique, dans la molécule :

$$\left[(HO-C_6H_4)_2\overset{|}{\underset{|}{C}}-C_6H_4-OH \right]^- + H^+$$

Par une oxydation énergique on n'obtient que le produit d'anhydrification du carbinol, c'est-à-dire l'aurine, car le carbinol lui-même d'après la théorie de la polarité, telle que je l'ai formulée, ne pourrait pas exister :

$$\left[(HO-C_6H_4)_2\overset{|}{\underset{|}{C}}-C_6H_4-OH \right]^- + OH^-$$

En dehors des isomérisations que nous avons examinées de près, toutes les isomérisations photochimiques sont en parfait accord avec cette théorie positif-négatif.

Très intéressantes à ce point de vue sont les isomérisations des stéréoisomères, *cis* et *trans*, dues à l'action de la lumière. L'équilibre vers lequel elles tendent, peut s'exprimer schématiquement par :

$$\begin{array}{c} \overset{+}{R_1}-C-\overset{-}{R_2} \\ \| \\ \overset{+}{R_3}-C-\overset{-}{R_4} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \overset{+}{R_1}-C-\overset{-}{R_2} \\ \| \\ \overset{-}{R_4}-C-\overset{+}{R_3} \end{array}$$

Par exemple, l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique :

$$\begin{array}{c} HC\text{-}COOH \\ \| \\ HC\text{-}COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} HC\text{-}COOH \\ \| \\ HOOC\text{-}CH \end{array}$$

Dans les mêmes conditions les glycides-cétones, se transforment en dicétones (9).

$$\begin{array}{c} O \quad\quad O \\ \| \quad\; / \;\; \backslash \\ -C-C- \;\; C- \\ \quad\;\; H \quad\;\; H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ -C\text{-}CH^2\text{-}C- \end{array}$$

avec un caractère de polarité marqué (méthylène actif).

(9) S. Bodforss, *D. ch. G.*, t. 51, p. 214.

Les phénomènes de photolyse mènent de même, dans la plupart des cas à des substances qui ont un caractère très prononcé de polarité : les cétones rompent leurs chaînes pour donner des acides, les dérivés halogénés en présence de l'eau donnent des acides (les dérivés aliphatiques) ou des phénols (dérivés aryliques). La photo-halogénation est de même, en accord avec cette théorie, les homologues du benzène s'halogènent seulement dans la chaîne linéaire.

La présence de radicaux électronégativants en ortho, empêchent l'halogénatiou, de sorte qu'on ne peut pas halogéner, à l'aide de la lumière, l'*o*-nitrotoluène.

Le thiophène qui est un noyau avec un caractère électropositif, s'halogène seulement dans le noyau, et non dans la chaîne linéaire.

Aux exemples cités plus haut on pourrait ajouter encore beaucoup d'autres qui confirment ce point de vue.

Nous espérons qu'une étude quantitative de ces phénomènes, précisera encore mieux ces considérations générales.

(Institut de Chimie de l'Université de Cluj. Roumanie).

N° 149. — Sur quelques carbures éthyléniques obtenus par semi-réduction des acétyléniques correspondants; par M. M. BOURGUEL.

(17.8.1927.)

Au cours des recherches sur la semi-réduction des composés acétyléniques, l'occasion s'est présentée de préparer un certain nombre de carbures éthyléniques dont la liste est donnée plus loin. Ces carbures ne sont pas importants par eux-mêmes. mais leur mode d'obtention constitue une méthode générale qui. bien conduite, doit donner des produits purs.

Pour vérifier la position des liaisons non saturées dans un composé obtenu de synthèse, pour des recherches de chimie physique, et plus particulièrement pour résoudre le problème de la fixation, par des moyens physiques, de la place exacte des doubles liaisons dans une molécule, il y a intérêt à posséder : 1° des carbures dans lesquels la place de la double liaison est connue avec certitude; 2° des familles d'isomères différant entre eux uniquement par la place de cette liaison; 3° des séries d'homologues où elle occupe toujours la même place.

Dans la préparation de tels carbures, il faut toujours songer que la double liaison se déplace facilement sous l'influence d'un réactif un peu brutal. Par hydrogénation catalytique à froid, cet accident n'est pas à craindre et le palladium colloïdal bien employé ne donne que le composé éthylénique exempt de saturé. Si les carbures acétyléniques sont trop souvent le résultat d'opérations assez longues, on peut néanmoins les préparer dans de très nombreux cas répondant à toutes les conditions énoncées plus haut (1).

Quelques-uns de ces carbures, dont je donne ici la liste et les

(1) *Ann. de Chim.* (10), t. **3**, p. 191.

Carbure	Points d'ébullition	Densités	Indices n_D	Rm calculés	Rm th. (1)
1-Pentène	32°5	0,644 à 20°	1,371 à 20°	24,65	24,72[illegible]
2-Pentène	34,5	0,647 à 19	1,375 à 19	24,76	24,72[illegible]
1-Hexène	64°5–65°	0,684 à 14	1,393 à 14	29,23	29,3[illegible]
1-Heptène	94-94°5	0,705 à 20	1,404 à 20	34,00	33,9[illegible]
1-Octène	122-122°1	0,718 à 19	1,408 à 19	38,49	38,5[illegible]
2-Octène	125–126	0,725 à 20	1,415 à 20	38,69	38,5[illegible]
1-Nonène	146°	0,730 à 21	1,414 à 21	43,15	43,1[illegible]
2-Nonène	148,5	0,738 à 21	1,420 à 21	43,20	43,1[illegible]
1-Cyclohexyl-propène	152° n. c.	0,813 à 13 0,808 à 21	1,452 à 13 1,449 à 21	41,14 41,04	41,0[illegible] 41,0[illegible]
1-Cyclohexyl-butène	174° n. c. 62° s. 14 mm.	0,815 à 13 0,810 à 21	1,454 à 13 1,450 à 21	45,75 45,78	45,6[illegible]
2-Cyclohexyl-butène	177° n. c. 66° s. 14 mm.	0,818 à 13 0,813 à 21	1,457 à 13 1,453 à 21	45,90 45,85	45,6[illegible]
1-Cyclohexyl-pentène	196° n. c. 83° s. 14 mm.	0,816 à 20	1,454 à 20	50,44	50,2[illegible]
2-Cyclohexyl-pentène	198-199° n.c. 85° s. 16 mm.	0,822 à 20	1,458 à 20	50,50	50,2[illegible]
1-Cyclohexyl-hexène	219° n. c. 99° s. 16 mm.	0,820 à 21	1,457 à 21	55,14	54,8[illegible]
2-Cyclohexyl-hexène	221° n. c. 102° s. 17 mm.	0,823 à 21	1,459 à 21	55,16	54,8[illegible]
Cyclohexyl-propane	155° n. c.	0,796 à 13 0,791 à 21	1,440 à 13 1,437 à 21	41,72 41,68	41,4[illegible]
— -butane	177° n. c. 68° s. 16 mm.	0,797 à 20	1,440 à 20	46,25	46,0[illegible]
— -pentane	199° n. c. 84-85° s. 16 mm.	0,802 à 20	1,441 à 20	50,77	50,6[illegible]
— -hexane	221° n. c. 102° s. 16 mm.	0,806 à 20	1,446 à 20	55,58	55,3[illegible]

(1) La réfraction moléculaire (1) est calculée avec C = 2,501 ; H = 1,051 C = C = [illegible]
(2) La réfraction moléculaire (2) est calculée avec C = 2,418 ; H = 1,100 C = C = [illegible] (Roth et Eisenlohr, 1911).

constantes ont justement été préparés avec l'aide de M. Kirrmann pour être comparés aux produits qu'il avait obtenus (2).

Le 1-pentène extrait par M. Brochet (3) d'une huile de schiste a un point d'ébullition manifestement trop élevé (40°). Celui de M. Kirrmann bout à 30°,5-31°.

Le 2-pentène est bien connu. Le 1-hexène préparé par MM. Brooks et Humphrey (4) bout à 60°,5, point certainement trop faible. M. Kirrmann indique 62°, Mlle Van Risseghem (5), qui l'a soigneusement étudié, 63°,5.

Le 1-heptène était connu avec des points d'ébullition variant de 95 à 100°. M. Kirrmann indique 92-93°. Pour le 1-octène, il trouve 121-122°. Enfin les nonènes décrits étaient des mélanges et les autres carbures n'avaient jamais été préparés.

Répartition des points d'ébullition. — On voit que tous les carbures 1-éthyléniques bouillent plus bas que les carbures 2-éthyléniques, mais qu'une variation dans la position de la liaison multiple a beaucoup moins d'importance que dans la série acétylénique. La différence se stabilise, pour les poids moléculaires élevés, vers 2° pour les éthyléniques, vers 9° pour les acétyléniques.

Si l'on compare, pour un même nombre d'atomes de carbone, les points d'ébullition des carbures 1 et 2-acétyléniques; 1 et 2-éthyléniques, et du saturé, on constate qu'ils se rangent dans l'ordre décroissant.

a) Le carbure 2-acétylénique nettement distinct.

b) Environ 9 à 10° plus bas le groupe 1-acétylénique-saturé-2-éthylénique.

c) A 2° encore plus bas le carbure 1-éthylénique.

Voici, page 1478, le tableau (6) :

Répartition des densités. — Les carbures 1-acétyléniques sont tous plus légers que leurs isomères 2. Cette propriété se conserve dans la série éthylénique, mais la différence est plus faible. Dans la série du cyclohexylacétylène, elle était en moyenne de 9 à 10 unités de la 3e décimale, dans celle du cyclohexyléthylène, elle n'est que de 3 à 5 unités du même ordre.

Comme conséquence, les indices des 1-éthyléniques sont aussi les plus faibles.

Enfin, si l'on compare les densités des composés acétyléniques, éthyléniques, saturés, on voit que celle des éthyléniques ne se place pas à égale distance des deux autres, elle est plus près de celle du composé saturé.

(2) Kirmann, 1926, t. 39, p. 88.

(3) Brochet, *Bull. Soc. chim.* (3) t. 7, p. 567.

(4) Brooks et Humphrey, *J. of. Am. chem.*, t. 40, p. 382.

(5) Van Risseghem, *Bull. Soc. chim. de Belgique*, 1926, t. 35, p. 328.

(6) La plupart des points d'ébullition des acétyléniques sont tirés du mémoire déjà cité : *Ann. de Chim.*, t. 3, p. 191-235; 326-389. Par suite d'un léger accident survenu à un baromètre, accident qui ne fut pas remarqué immédiatement, les points d'ébullition des cyclo-hexylbutines, pentines et hexines, 1 et 2, sont légèrement inexacts. Dans ce mémoire, il faut augmenter la pression de 1 à 2 mm.; les points d'ébullition du tableau précédent sont corrigés.

Nombre d'atomes de carbone	Points d'ébullition				
	2-Acétylénique	1-Acétylénique	Saturé	2-Ethylénique	1-Ethylénique
C^5........	57°	40°	36°	34°5	32°5
C^6........	86	71,5	68	68	64,5-65
C^7........	93	100	98	98	94-94,5
C^8........	136	126	126	125,5	122
C^9........	159	149	149	148,5	146
$C^6H^{11}C^3$...	»	155	155	»	152
$C^6H^{11}C^4$...	79	70	68	68	65
	s. 16 mm.	s. 16 mm.	s. 16 mm.	s. 16 mm.	s. 16 mm.
$C^6H^{11}C^5$...	93°	84°	84-85°	85°	83°
	s. 15 mm.	s. 11 mm.	s. 16 mm.	s. 16 mm.	s. 16 mm,5
$C^6H^{11}C^6$...	109-110°	101°	102°	102°	99°
	s. 15 mm.	s. 15 mm.	s. 16 mm.	s. 17 mm.	s. 16 mm.

Par exemple, pour les 1-pentine, 1-pentène et pentane, les densités sont :

$$d^{17} = 0{,}691, \qquad d^{20} = 0{,}641, \qquad d^{20} = 0{,}623$$

les différences sont respectivement 0,050 et 0,021. Pour les 1-cyclohexylpropine, propène et propane, elles sont 0,037 et 0,017. Pour les 1-cyclohexylhexine, hexène, hexane, 0,025 et 0,014.

Note sur la préparation des 1-butine et 2-pentine.

La préparation des carbures acétyléniques employés a été déjà décrite, sauf celle du 2-pentiue, pour laquelle le 1-butine fut utilisé.

1-Butine. — Il avait été préparé par M. Picon (7) au sein de l'ammoniac liquide, à l'aide de l'acétylène monosodé et de l'iodure d'éthyle. On le prépare plus aisément ainsi :

On part de l'alcool butylique normal qui, déshydraté catalytiquement par Al^2O^3, doune un mélange des butènes 1 et 2 ainsi que le montreront les opérations ultérieures. On lixe deux atomes de brome puis on enlève une première molécule d'acide bromhydrique par un léger excès de potasse alcoolique versé peu à peu dans la solution alcoolique du dibromobutane maintenue à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

Le bromobutène (Eb. = 88°) est ensuite traité, par l'amidure de sodium à 150°, au sein d'un pétrole bouillant à 150-160°. L'ammoniac qui se dégage abandonne dans un mélange réfrigérant du bromobutène et du 2-butine (10 0/0 de la quantité théorique de carbure) bouillant après rectification à 25-26° et caractérisé par son

(7) Picon, Thèse de doctorat, Paris, 1919.

tétrabromure (F. 230°). Le 1-butine n'est pas entraîné malgré son point d'ébullition très bas (+ 8°) car il est comme d'habitude fixé sur l'excès d'amidure. La présence de 2-butine entraîne celle du 2-butène dans le mélange initial des butènes.

Après 2 heures de chauffe, on vérifie l'isomérisation totale du 2-butine eu 1-butine par l'amidure, puis on laisse refroidir. Dans un grand ballon, on prépare 3 kilos de glace concassée, on y verse les produits de la réaction précédente, sans que la température dépasse 0°, on adapte enfin un bouchon portant une ampoule à robinet et un réfrigérant ascendant. Un tube de dégagement prolonge ce réfrigérant et aboutit à un ballon refroidi à — 15°. On acidule par HCl puis on chauffe jusqu'à ébullition. Le 1-butine se dégage, n'est pas arrêté par ie réfrigérant ascendant car il bout à + 8° et va se condenser daus le ballon refroidi. Rendement : 60 0/0 (par rapport au bromobutèue).

2-Pentine. — On envoie directement le 1-butine dans une suspension éthérée et refroidie d'amidure de sodium. Le dérivé sodé se fait normalement. On traite par le sulfate diméthylique comme pour tous les 2-acétyléniques.

Le 2-pentine bout à 57° (Favorsky (8) indique 55-56°); $d_{19}=0,712$); $n_{19}^{D}=1,404$.

Réfraction moléculaire théorique : 23,29. Calculé 23,35.

Rendement à partir du bromobutèue : 40 0/0.

N° 150. — Nouvelles observations sur une réaction colorée qualitative pour le réactif de Grignard; par Henry GILMAN et F. SCHULZE.

(28.7.1927.)

Des détails complets ont déjà été donnés par les auteurs (1) sur une réaction colorée très sensible pour les réactifs de Grignard et autres composés organométalliques très actifs. L'idée fondamentale de cette réaction colorée n'est pas nouvelle. Elle nous fut suggérée par des expériences d'Erlich et Sachs (2) sur la préparation des colorants du triphénylméthane à partir du bromure de *p*-diméthylamino-phénylmagnésium. En outre, F. et L. Sachs (3) ont proposé l'emploi de la cétone de Michler (tétraméthyldiaminobenzophénone) comme le meilleur réactif pour la recherche du bromure de phénylmagnésium à cause de la rapide formation du vert malachite.

L'essai a, depuis, été employé très souvent dans les recherches avec les alcoyls ou aryls-magnésium, et les composés organométal-

(8) Favorsky.

(1) Gilman et Schulze, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2002.

(2) Erlich et Sachs, *Ber.*, 1903, t. **36**, p. 4296. — Baeyer, *Ann.*, 1907, t. **354**, p. 152. — Votocek et Matejka, *Ber.*, 1913, t. **46**, p. 1755. — Holt et Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, t. **46**, p. 2329. — Wuyts, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1927, t. **36**, p. 222.

(3) F. et L. Sachs, *Ber.*, 1904, t. 37, p. 3088.

liques du glucinium, du calcium, du baryum et du strontium. Cependant, c'est dans les recherches avec les réactifs de Grignard qu'il a trouvé ses plus nombreuses applications. Sa plus grande valeur daus de telles études est due au fait que les composés ayant le groupement MgX attaché à l'azote, à l'oxygène, au soufre, à l'arsenic, etc., ne donnent pas cette réaction colorée. En général, seuls les composés organo-magnésiens ayant le groupement MgX attaché à un carbone donnent cette réaction. Par conséquent, cet essai convient parfaitement pour la plupart des réactions comportant l'emploi des réactifs de Grignard, dans lesquelles on veut savoir, dans une réaction donnée, quand le réactif de Grignard a été entièrement employé. Par exemple, lorsqu'un composé contenant un carbonyle est ajouté au réactif de Grignard, il se forme un complexe contenant le groupement général -OMgX. Lorsqu'on a ajouté suffisamment du composé contenant le carbonyle pour que tout le réactif de Grignard soit entré en réaction, il ne reste plus de composé -CMgX et le nouveau composé -OMgX ne donne plus une réaction colorée positive.

Il est clair que cette réaction colorée est utile même lorsqu'il n'est pas nécessaire de conserver le réactif de Grignard ou le composé qui doit réagir avec le réactif de Grignard. Ceci est prouvé par le fait que dans beaucoup de réactions, on perd actuellement beaucoup de temps en faisant bouillir pendant plus longtemps qu'il n'est nécessaire pour que la réaction soit complète. Dans de tels cas (lorsqu'il n'est pas nécessaire d'avoir un excès du réactif de Grignard) il suffit de prélever une très petite partie du mélange en train de réagir pour déterminer si tout le réactif de Grignard a été employé.

Notre attention a été attirée par les expériences de quelques chercheurs qui n'ont pas réussi à obtenir une réaction colorée positive avec les halogénures de butyl-magnésium tert. $((CH^3)^3CMgX)$. Ceci a rendu nécessaire une étude nouvelle de cet essai avec cette sorte de réactif de Grignard. Les composés suivants ont été étudiés dans ce but : chlorure, bromure et iodure de butylmagnésium tertiaire; chlorure d'amylmagnésium tertiaire et chlorure de méthyldiéthylméthylmaguésium $(CH^3(C^2H^5)^2CMgCl)$.

Tous ces composés donnent une réaction colorée positive avec les réactifs et dans les conditions générales décrites par nous (1). Les difficultés proviennent en partie dans le fait que ces réactifs de Grignard tertiaires, de la façon dont ils sont préparés habituellement, sout obtenus avec des rendements très faibles (4) et en partie parce que la réaction entre ces réactifs et le cétone de Michler n'est pas rapide.

Il a été observé qu'une solution de chlorure de butylmagnésium tertiaire donne seulement une légère coloration verte lorsque le composé d'addition avec la cétone de Michler est hydrolysé immédiatement, puis traité par la solution d'iode et d'acide acétique décrite par nous. Cependant, si on laisse le composé d'addition reposer quelques minutes avant l'hydrolyse, la coloration est très

(4) Gilman et Mc Cracken, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 2462.

prononcée. On n'a pas observé de différences dans l'intensité de la coloration lorsque les mélanges ont été hydrolysés après 5, 10 ou 15 minutes.

Une solution *concentrée* de bromure de butylmagnésium tertiaire donne une réaction colorée nette même après une hydrolyse *immédiate*. Dans une autre expérience, quelques minutes de repos avant l'hydrolyse, permettent d'obtenir la coloration maximum qui peut se comparer favorablement en intensité avec la coloration obtenue avec des solutions très concentrées de bromure d'éthylmagnésium.

L'iodure de butylmagnésium tertiaire ne s'obtient qu'avec un faible rendement (4). Lorsque l'hydrolyse est faite immédiatement, on n'obtient *aucune* coloration. Cependant, quelques minutes de repos avant l'hydrolyse, permettent d'obtenir une coloration nette.

Le chlorure d'amylmagnésium tertiaire donne une réaction très faible lorsque le mélange est hydrolysé immédiatement, mais on obtient une bonne réaction en attendant quelques minutes avant de faire l'hydrolyse.

Le chlorure de méthyl-diéthylméthylmagnésium ne donne pas de réaction quand le mélange est hydrolysé immédiatement, mais ici encore, on obtient un bon essai en laissant reposer quelques minutes avec la solution de cétone de Michler avant l'hydrolyse.

En général, cinq minutes semblent être le temps maximum nécessaire pour la réaction entre le réactif de Grignard tertiaire et la cétone de Michler. Même un intervalle aussi court qu'une demi-minute semble être suffisant dans la plupart des cas, quand la solution à essayer n'est pas trop diluée. Inutile de dire que si les réactifs doivent rester quelques minutes en contact avant l'hydrolyse, le tube à essai doit être bouché, pour éviter la décomposition à l'air du réactif de Grignard.

Des études actuellement en cours montrent qu'il est possible de préparer le chlorure de butylmagnésium tertiaire et le chlorure d'amylmagnésium tertiaire avec des rendements nettement plus élevés qu'on aurait pu l'attendre d'après les résultats généraux de Gilman et Mc Cracken (4). Quelques-unes des conditions optima sont différentes de celles déterminées auparavant par Gilman et Meyers (5) pour la préparation de l'iodure d'éthylmagnésium.

(Ames, Iowa, U. S. A.)

N° 151. — Contribution à l'étude de l'huile de Cadet. II. Sur l'oxydation de l'oxyde de cacodyle; par MM. Amand VALEUR et Paul GAILLIOT.

(8.7.1927.)

On sait avec quelle énergie s'oxyde à l'air, en s'enflammant, la liqueur arsenicale fumante de Cadet. En réglant convenablement l'accès d'air et en opérant en présence d'une petite quantité d'eau, on peut néanmoins réaliser une oxydation modérée. On obtient,

(5) GILMAN et MEYERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, t. 45, p. 159.

dans ces conditions, un magma cristallin, considéré depuis Bunsen (1) comme le cacodylate de cacodyle.

M. Guinot (2) a récemment réalisé une oxydation plus complète et montré qu'on peut, en se plaçant dans des conditions déterminées, convertir, par oxydation au moyen de l'air, la quasi-totalité de l'huile de Cadet en acide cacodylique.

Désireux de reprendre l'étude de cette question, nous avons préféré opérer sur un des corps définis présents dans la liqueur de Cadet, l'oxyde de cacodyle. Nous l'avons préparé par l'action du carbonate de sodium sur le chlorure de cacodyle. Nous avons ainsi obtenu un oxyde de cacodyle bouillant à 149-151° et de densité D = 1,486 à 15°, alors qu'on lui attribue dans tous les ouvrages un point d'ébullition de 121° et une densité de 1,461 à 15°. Cet oxyde ne fume pas à l'air, mais est néanmoins très sensible à son action.

Si l'on fait passer à la température du laboratoire, un courant lent d'oxygène, dans l'oxyde de cacodyle pur placé sous une couche d'eau, on constate que l'oxygène s'absorbe en même temps que diminue le volume de l'oxyde de cacodyle. Quand ce volume a été réduit de 50 0/0 environ, l'absorption de l'oxygène se ralentit. On arrête alors l'opération, on détermine la nature des produits formés et la quantité d'oxygène absorbée. On caractérise ainsi, outre l'oxyde de cacodyle non transformé, les produits suivants : acide cacodylique, triméthylarsine, oxyde de monométhylarsine, acide arsénieux (accompagnés d'une très faible quantité d'oxyde de triméthylarsine et d'acide méthylarsinique).

Au point de vue quantitatif, on constate que l'oxydation en acide cacodylique, intéresse un peu moins de 50 0/0 de l'oxyde de cacodyle transformé et correspond exactement à la quantité d'oxygène absorbée. Le reste de l'oxyde de cacodyle s'est donc converti pour la plus grande partie en triméthylarsine, oxyde de monométhylarsine et acide arsénieux sans intervention de l'oxygène.

On peut résumer ces résultats à l'aide des schémas suivants :

1° Réactions d'oxydation :

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2O + H_2O \rightarrow 2(CH_3)_2AsOOH \quad (1)$$

$$(CH_3)_3As + O \rightarrow (CH_3)_3AsO \quad (2)$$

$$CH_3AsO + O + H_2O \rightarrow CH_3AsO(OH)_2 \quad (3)$$

Les réactions (2) et (3) ne prennent qu'une très faible part dans le bilan général de ces transformations.

2° Réactions sans fixation d'oxygène.

La réaction (6), que nous avons pu constater dans le cas de l'oxydation de l'oxyde de monométhylarsine par l'eau oxygénée, ne prend qu'une faible part dans le bilan de ces transformations. Les réactions (4) et (5) sont les plus importantes.

(1) Bunsen, *Lieb. Ann.*, 1842, t. **42**, p. [illegible]

(2) Guinot, *Journ. de Pharmacie et de Ch.* (7), 1923, t. **27**, p. [illegible]

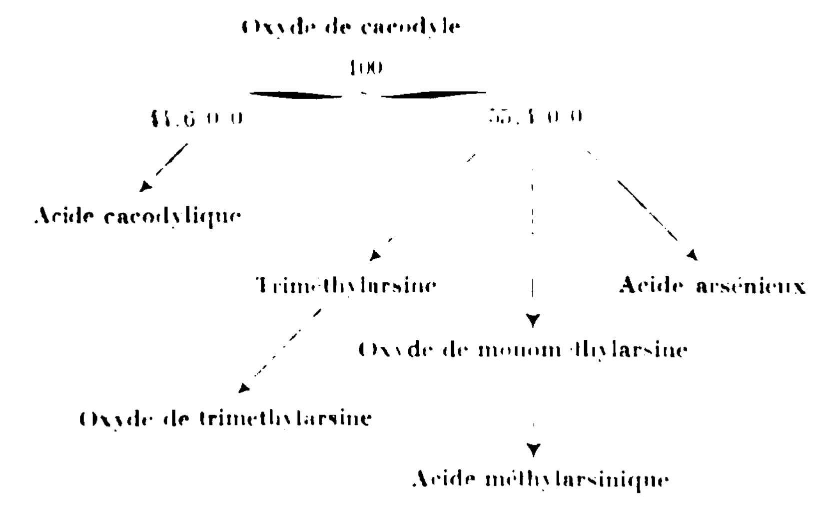
$$(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3As + CH_3As=O \qquad (4)$$

(*) Note au bas de la page

$$3\,CH_3As=O \longrightarrow (CH_3)_3As + O=As-O-As=O \qquad (5)$$

$$\begin{matrix} CH_3As=O & O=AsCH_3 \\ CH_3As=O & O=AsCH_3 \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 + O=As-O-As=O \qquad (6)$$

On peut résumer d'autre part, dans le tableau suivant, le bilan de ces transformations :



Les réactions que nous venons de décrire ne sont pas spéciales à l'action de l'oxygène, l'eau oxygénée agit de même et plus acti-

* Il semble que ce dédoublement soit précédé d'une transformation tautomérique de l'oxyde de cacodyle, avec migration d'un groupe méthyle :

$$(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3As-As(CH_3) \atop \qquad\qquad\qquad\qquad O$$

vement encore si ces opérations sont effectuées en milieu alcalin.

Par contre, l'oxyde de mercure, ajouté à l'oxyde de cacodyle en présence d'eau, le transforme quantitativement en acide cacodylique.

Enfin l'oxygène et l'eau oxygénée en milieu acide, ne donnent lieu qu'à la formation d'acide cacodylique.

Nous rappelons à ce sujet que le chlorure de cacodyle oxydé par l'eau oxygénée, ne donne pas lieu aux réactions signalées, probablement en raison de l'acide chlorhydrique libéré par l'oxydation.

En possession de ces faits, nous avons repris l'étude de l'oxydation de l'huile de Cadet par l'air, en vue de préciser la constitution du magma cristallin dans lequel Bunsen supposait la présence d'un cacodylate de cacodyle. Nous avons trouvé que celui-ci était formé d'acide cacodylique, d'oxyde de méthylarsine et d'acide arsénieux englobant une quantité plus ou moins importante d'oxyde de cacodyle et de triméthylarsine. Sans rejeter la possibilité de l'existence d'un cacodylate de cacodyle, nous préférons admettre que dans l'action de l'eau sur ce magma cristallin, il s'opère une séparation physique entre les produits solubles et l'oxyde de cacodyle emprisonné dans les cristaux.

On conçoit assez bien alors, que l'oxyde de cacodyle obtenu par Bunsen en décomposant le présumé cacodylate de cacodyle par l'eau, devait être un mélange d'oxyde de cacodyle et de triméthylarsine.

Conclusion. — Nous avons montré que les réactions de synthèse et de rétrogradation qui s'effectuaient à partir de la molécule d'oxyde de cacodyle étaient toujours accompagnées d'une oxydation régulière en acide cacodylique.

Une première interprétation de ce phénomène pouvait être donnée par la violence de la réaction d'oxydation, laquelle entraînerait des modifications dans les molécules voisines.

Cependant, l'oxyde de cacodyle apparaît comme un corps stable capable de se conserver sans altération sensible à l'abri de l'air, et résistant fort bien à la température de 150°, ce qui permet de le distiller sans le moindre dommage. En outre, les expériences que nous avons faites ont été opérées entre 15 et 25° et ceci sans qu'il soit besoin de refroidir les récipients dans lesquels s'opéraient ces réactions. Enfin la rapidité avec laquelle on conduit l'oxydation entre pour très peu dans le pourcentage de produits accessoires formés par rapport à la quantité d'acide cacodylique, ainsi l'air agit d'une manière identique à l'oxygène pur.

Pour toutes ces raisons, nous ne donnons que peu de crédit à cette hypothèse.

L'idée d'une action catalytique, consécutive à l'oxydation, apparaît plus vraisemblable et nous avons pensé à attribuer le rôle de catalyseur des transformations en question, à l'oxygène ou plus exactement à un peroxyde. Il n'y a pas lieu d'être surpris d'observer l'action d'un peroxyde, puisque MM. Moureu et Dufraisse ont démontré, au cours de leurs beaux travaux sur l'autoxydation, que cette catégorie de corps, pouvait être douée d'une activité catalytique parfois considérable (polymérisation par exemple).

Les transformations de l'oxyde de cacodyle constituent un nouveau genre de catalyse due à un peroxyde : Synthèse et rétrogradation simultanées.

Dans la plupart des exemples d'autoxydation, la catalyse une fois commencée se poursuit jusqu'à épuisement des réactifs. Ici, tout le mécanisme s'arrête avec la privation d'oxygène.

L'accomplissement de ces réactions implique donc un renouvellement constant du peroxyde catalyseur, par suite de son existence transitoire.

Partie expérimentale.

Préparation de l'oxyde de cacodyle pur.

On prépare tout d'abord le chlorure de cacodyle, lequel est converti en oxyde par le carbonate de sodium en présence d'eau.

Chlorure de cacodyle

Dans un ballon de 2 litres on dissout 165 grammes d'acide cacodylique pur dans 102 gr. d'acide chlorhydrique pur concentré.

On ajoute par petites portions, en refroidissant : 270 gr. de chlorure stanneux cristallisé ($SnCl^2 + 2H^2O$) dissous dans 60 gr. d'acide chlorhydrique pur concentré. Quand l'addition est terminée, on laisse reposer une heure environ. Il se rassemble une huile que l'on sépare par décantation. On lave la couche huileuse avec 100 cc. d'eau acidulée par 1/10 d'acide chlorhydrique, puis par 100 cc. d'eau distillée. On sèche sur chlorure de calcium, on distille le produit obtenu dans une atmosphère de gaz carbonique. On obtient ainsi 150 gr. de produit bouillant à 107°. Le rendement de l'opération est de 85 0/0.

Transformation du chlorure de cacodyle en oxyde.

Dans un ballon de 1 litre, on place 140gr,5 de chlorure de cacodyle. On ajoute par petites portions en agitant, 60 gr. de carbonate de sodium pur dissous dans 250 cc. d'eau. Quand il n'y a plus de dégagement d'acide carbonique, on décante l'huile, on la lave à l'eau distillée à plusieurs reprises et on la sèche sur du chlorure de calcium. Il faut éviter pendant toutes ces opérations le contact de l'air.

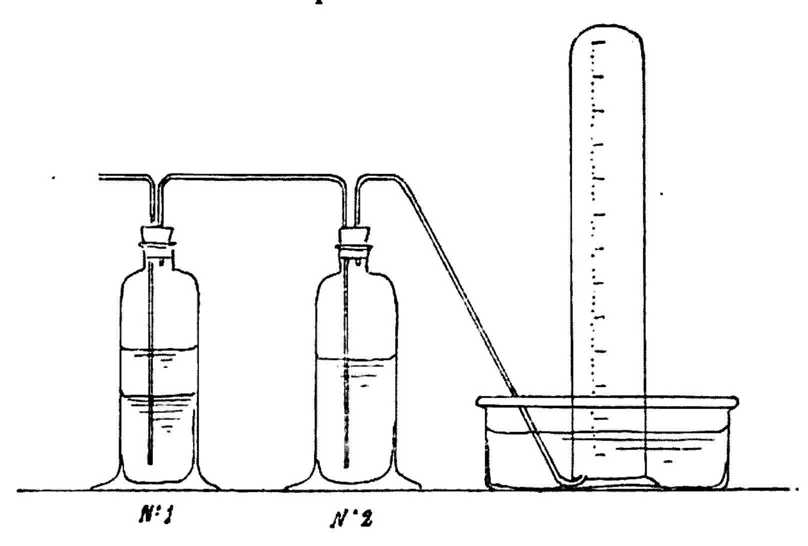
On distille le produit dans une atmosphère d'acide carbonique. Il passe après une petite tête, l'oxyde de cacodyle pur. Eb. = 149-151°. Densité à 15° D = 1,486.

Oxydation de l'oxyde de cacodyle par l'oxygène. en présence de l'eau.

L'expérience a été disposée de la manière suivante :

Un volume connu d'oxygène passait successivement dans deux

flacons, l'un, n° 1, contenant l'oxyde de cacodyle surmonté d'une couche d'eau, l'autre, n° 2, garni d'une solution aqueuse saturée à froid de chlorure mercurique.



Le barboteur n° 2 était relié à une éprouvette graduée reposant sur une cuve à eau, pour permettre de mesurer le gaz non absorbé. Les flacons n° 1 et n° 2 garnis de leurs contenus étaient pesés avant et après l'expérience.

Le tube amenant l'oxygène dans le flacon n° 1 plongeait dans une couche d'oxyde de cacodyle. La vitesse du courant gazeux était réglée de manière à ce qu'il fut entièrement absorbé dans le flacon n° 1. On constata tout d'abord, en même temps que cette absorption, la diminution progressive de l'oxyde de cacodyle. Au bout d'un certain temps l'oxygène cessa d'être entièrement absorbé et passa dans l'éprouvette. Dès que le volume de l'oxyde de cacodyle eut diminué de moitié environ, on arrêta l'expérience.

Voici les résultats d'une opération :

Flacon n° 1 : contenant 42 gr. d'oxyde de cacodyle et 104 gr. d'eau : augmentation de poids $0^{gr},60$.

Flacon n° 2 : variation de poids pendant l'oxydation $0^{gr},50$. Soit oxygène fixé $= 1^{gr},1$.

Le volume d'oxygène envoyé dans l'appareil a été de 850 cc. à 16° sous 760 mm. dont 100 cc. non absorbés se sont retrouvés dans l'éprouvette terminale.

On a vérifié que ce gaz était constitué par de l'oxygène pur. En exprimant en poids, les 750 cc. d'oxygène absorbés on trouve 1 gr., poids égal à 0,1 près à la variation de poids des flacons 1 et 2.

L'huile contenue dans le flacon n° 1 a été séparée par décantation et lavée deux fois à l'eau distillée. Ces eaux de lavage ont été réunies à la couche aqueuse qui surnageait l'huile. Ce mélange a été distillé, dans une atmosphère d'anhydride carbonique, de manière

à le concentrer au tiers environ de son volume primitif. On constata que le résidu de la distillation était sans action sur la solution de chlorure mercurique. Il ne renfermait donc plus d'arsines. Le courant d'acide carbonique entretenu pendant la distillation était lavé à sa sortie de l'appareil dans une solution de chlorure mercurique, pour retenir les arsines volatiles entraînées.

L'huile distillée a été jointe à celle qui était séparée au début, tandis que l'eau surnageante a été placée dans une fiole jaugée et complétée à 100 cc. par de l'eau distillée.

Le résidu aqueux contenu dans le ballon de l'appareil distillatoire a été placé également dans une fiole jaugée et complété à 100 cc. par de l'eau distillée.

Les différents produits de l'opération étaient donc finalement répartis ainsi :

Une huile ;

Une solution aqueuse de cette huile dans l'eau ;

Une solution aqueuse contenant les produits fixes ;

Une certaine quantité de triméthylarsine fixée sur le chlorure mercurique en solution aqueuse.

Tous ces produits ont été examinés séparément et leurs constituants dosés par les méthodes que nous décrivons ci-après.

Étude de l'huile.

Celle-ci est pesée puis distillée. On y caractérise la triméthylarsine et l'oxyde de cacodyle par leurs points d'ébullition.

Triméthylarsine, Eb. = 50-52°.

Analyse de l'iodométhylate. — Dosage, iode. — Trouvé : I 0/0, 48,5. — Calculé pour $C^4H^{12}AsI$: I 0/0, 48,4.

Oxyde de cacodyle Eb. = 149-151°.

La constitution de cette huile est la suivante :

	gr
Triméthylarsine	2,4
Oxyde de cacodyle	22,1
Résidu ?	1,0
Total	25,5

Le résidu, qui est soluble dans l'eau, est lavé avec la solution aqueuse des produits fixes.

Étude de la solution aqueuse de l'huile dans l'eau.

Après nous être assurés que cette solution aqueuse ne contenait que de l'oxyde de cacodyle dissous, nous l'avons traitée par de l'oxyde de mercure. On sait que dans ces conditions tout l'oxyde de cacodyle est transformé en acide cacodylique.

L'oxydation terminée, on ajoute quelques centimètres cubes de lessive de soude pour décomposer le cacodylate de mercure formé. On filtre et on titre l'acide cacodylique en présence de rouge Congo et de phtaléine.

Un premier titrage en présence de phtaléine donne l'alcalinité totale. Un deuxième titrage en présence de rouge Congo donne l'alcalinité due à la soude en excès sur la quantité nécessaire pour saturer l'acide cacodylique. De la différence de ces deux titrages on déduit la quantité d'acide cacodylique et d'oxyde de cacodyle qui lui a donné naissance.

HCl $n/1$ pour saturer le cacodylate de soude : 41cc,6.

Quantité d'oxyde de cacodyle dans la solution initiale : 4g,7.

Étude de la solution aqueuse contenant les produits fixes.

Cette solution aqueuse contient : de l'oxyde de monométhylarsine, de l'acide arsénieux, de l'acide cacodylique, de l'oxyde de triméthylarsine, et de l'acide méthylarsinique. Nous allons décrire les méthodes qui nous ont permis d'identifier ces composés.

1° *Oxyde de monométhylarsine.*

Une partie de la solution aqueuse précédente est évaporée à très petit volume au bain-marie. On ajoute alors du sulfate de soude sec pour en faire une pâte. On triture cette pâte avec du benzène. Dans ces conditions, une grande partie de l'oxyde de monométhylarsine passe dans le solvant. On évapore le benzène et on reprend le résidu par l'eau. On ajoute de l'acide iodhydrique pour transformer l'oxyde en diiodure. On épuise la solution aqueuse par le sulfure de carbone. On évapore le sulfure de carbone et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool.

Point de fusion trouvé, F. 28-30°.

Point de fusion du diiodure obtenu de la même manière à l'aide d'oxyde de monométhylarsine pur, F. 28-30°.

Analyse du diiodure. — Dosage de l'iode : Subst., 0g,515 ; NO^3Ag $n/10$ 30 cc., trouvé I 0/0, 73,9. — Calculé pour CH^3AsI^2 : I 0/0, 73,8.

2° *Acide arsénieux.*

Le résidu de l'opération précédente, après épuisement au benzène, est repris par un peu d'eau, une grande partie de l'acide arsénieux reste insoluble, il suffit de le laver à l'eau distillée.

Analyse. — Subst., 0g,122 ; iode $n/10$, 24cc,8. — Trouvé As 0/0, 76,2. — Calculé pour As_2O^3 75,7.

3° *Acide cacodylique.*

Par évaporation de la solution aqueuse précédente, débarrassée de la majeure partie de l'oxyde de monométhylarsine et de l'acide arsénieux, on extrait l'acide cacodylique par l'alcool à 96°. On le purifie par plusieurs cristallisations dans ce solvant.

Point de fusion trouvé, F. 195° au lieu de 198°.

Analyse. — Dosage acidité : Subst., 0g,411, NaOH $n/10$, 30 cc., acidité en acide cacodylique, 0,414 au lieu de 0g,411.

4° Oxyde de triméthylarsine

Les queues de cristallisation de l'acide cacodylique traitées par une solution aqueuse saturée à froid d'acide picrique, précipitent le picrate de l'oxyde de triméthylarsine.

Point de fusion trouvé : 219,5.

Point de fusion d'un picrate d'oxyde de triméthylarsine de synthèse F. 219,5.

Nous n'avons pu analyser ce produit, vu les très faibles quantités obtenues.

5° Acide méthylarsinique.

Les queues de cristallisation de l'acide cacodylique, additionnées de nitrate d'argent, puis neutralisées avec précaution par addition de lessive de soude diluée donnent un précipité que l'on peut purifier par filtration, redissolution dans l'acide nitrique et reprécipitation. On arrive à obtenir après neutralisation convenable un précipité cristallin, volumineux, blanc, tout à fait comparable au méthylarsinate d'argent. Nous n'avons pu analyser ce produit, vu les très faibles quantités obtenues.

Dosage des produits contenus dans la solution aqueuse des produits fixes.

1° Oxyde de monométhylarsine et acide arsénieux.

Un titrage à l'iode sur la liqueur mère contenant les produits fixes nous donne le pouvoir réducteur total lequel ne peut être attribué qu'à l'oxyde de monométhylarsine et à l'acide arsénieux (il n'y a plus d'oxyde de cacodyle).

Iode $n/10$ = 74 cc. pour 10 cc. de liqueur

On précipite As_2O_3 après oxydation par l'acide nitrique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. (L'expérience a montré que l'acide nitrique oxyde CH_3AsO normalement en acide méthylarsinique, sans formation d'acide arsénieux.)

Le précipité d'arséniate est filtré, redissous dans HCl et réduit par l'iodure de potassium. Un titrage à l'iode après décoloration par l'hyposulfite donne la quantité d'acide arsénieux contenue dans la liqueur initiale.

Iode $n/10$ = 5,1 pour 10 cc. de liqueur

D'où l'on déduit :

Pour 100 cc. de liqueur, acide arsénieux $\frac{51 \times 495}{10.000} = 0^{gr},25$

De la différence entre la mesure de ces deux pouvoirs réducteurs, on déduit la quantité d'oxyde de monométhylarsine.

Pour 10 cc. de liqueur 74-5,1 = 68,9.

Pour 100 cc. de liqueur, oxyde de monométhylarsine $\frac{106 \times 689}{40.000} = 3^{gr},7$

2° *Acide cacodylique.*

La liqueur primitive, oxydée par l'acide nitrique, puis alcalinisée par la soude en présence de rouge Congo est traitée par un excès de nitrate d'argent. il précipite de l'hydrate d'argent, du methylarsinate d'argent et de l'arséniate d'argent. On filtre sur Gooch sans laver. On précipite le nitrate d'argent en excès contenu dans la solution par HCl et on titre l'acide cacodylique en présence de rouge Congo et de phtaléine. De la quantité d'acide cacodylique trouvée on déduit le poids d'oxyde de cacodyle qui lui a donné naissance :

NaOHn/1 = 60 cc. Poids de l'oxyde de cacodyle correspondant :

$$\frac{226 \times 60}{2.000} = 6^{gr},78$$

Remarque. — $6^{gr},78$ d'oxyde de cacodyle demandent théoriquement pour être transformés en acide cacodylique suivant la réaction (I) $0^{gr},96$ d'oxygène. Or, la quautité d'oxygène évaluée par l'expérience a été trouvée égale à :

1 gr. par la mesure en volume;

$1^{gr},1$ par la différence de poids des barboteurs.

Ceci démontre que l'oxygène n'intervient pas dans les réactions parasites qu'a subi l'oxyde de cacodyle.

Résumé :

Oxyde de cacodyle mis en œuvre....	42 gr.
Oxyde de cacodyle non transformé :	
Retrouvé à l'état d'huile............	22.1
Dissous dans l'eau	4.7
Total...........	26.8

Oxyde de cacodyle transformé en acide cacodylique........	6.78
Oyde de cacodyle ayant subi des transformations sans fixation d'oxygène	8.42
Total.........	15.20

Rendement de l'oxydation en faveur de l'acide cacodylique

$$\frac{6.78 \times 100}{15.20} = 44\ 0/0$$

Bilan de la transformation de l'oxyde de cacodyle sans fixation d'oxygène :

Oxyde de monométhylarsine........	$3^{gr},7$

Triméthylarsine :

de l'huile..........	2gr,4	4,2
fixée sur $HgCl^2$....	1gr,8	
Acide arsénieux....................		0,25
Total.....		8,15 au lieu de 8,42

Non dosés : acide méthylarsinique
oxyde de triméthylarsine

Il convient de remarquer que les quantités de triméthylarsine et d'oxyde de monométhylarsine trouvées, sont dans le rapport théorique exprimé par la réaction (4).

Calculé........ $\frac{(CH^3)^3As}{CH^3As\text{-}O} = \frac{120}{106} = 1.13$

Trouvé.................... $\frac{4.2}{3.7} = 1.13$

(Laboratoire des Etablissements Poulenc frères.)

N° 152. — Sulfonation en milieu basique ou neutre. Les acides arylsulfonylanilidosulfoniques ($Ar.SO^2.NH.C^6H^4.SO^3H$); par M. BATTEGAY et A. SCHNEIDER.

(17.7.1927.)

La sulfonation en milieu basique ou neutre a été pratiquée dès 1921 par M. Battegay et Ph. Brandt (1) en traitant l'anthracène en milieu pyridinique avec l'anhydrosulfate de pyridinium. Ces auteurs emploient l'anhydrosulfate de pyridinium tel qu'il résulte, à côté du chlorhydrate de pyridinium, de l'action de la chlorhydrine sulfurique sur la pyridine :

$$2\,C^5H^5N + SO^3HCl = C^5H^5NSO^3 + C^5H^5NHCl$$

Le nouveau procédé de sulfonation fournit dans des proportions à peu près équivalentes les deux acides anthracène-monosulfonique α et β.

La publication de M. Battegay et Ph. Brandt a apparemment échappé à M. P. Baumgarten qui, en 1926 (2), effectue une sulfonation similaire avec l'anhydrosulfate de pyridinium pur, c'est-à-dire isolé. M. Baumgarten applique ce dernier produit à différentes substances sulfonables, entre autres, à la naphtaline qui a été déjà essayée également par M. Battegay et Dorier. L'annotation qui figure à ce sujet dans la publication précitée (3), demande, il est vrai, à être rectifiée en ce sens qu'il faut opérer à une température

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. **33**, p. 1667 et *Centralbl.*, 1924, t. **95**. I, p. 421.
(2) *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 1976.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 33, p. 1673.

de préférence au moins 170°, en supprimant, par conséquent, l'excédent de pyridine. Dans ces conditions, on obtient d'une façon prépondérante l'isomère α et non l'isomère β. M. Battegay et W. Kern ont répété dans cet ordre d'idées les expériences de M. Baumgarten, et ils ont pu confirmer le fait remarquable que, malgré la température élevée de 170°, la quantité du composé α est plus grande que celle de l'isomère β. Nous rappelons qu'à cette température, dans la sulfonation habituelle de la naphtaline, en milieu sulfurique, les résultats sont inverses.

M. Battegay et W. Kern ont fait une étude systématique pour établir l'influence de la température dans les conditions nouvelles. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau comparatif des expériences effectuées à 140° et à 170°.

Naphtaline employée gr.	$C^5H^5NSO^3$ employé gr.	Durée de l'expérience et température	Naphtaline régénérée gr.	Naphtaline sulfonée gr	Naphtaline monosulfonate de calcium α gr.	β gr.	Rendements en sel α 0/0	sel β 0/0	Total en sels 0/0
7,6	8,0	11 h. à 140°	6,0	1,6	4,3	0,75	45,8	26,4	72,2
9,2	10,0	22 h. à 140	5,0	4,2	5,4	2,0	72,5	26,8	99,3
10,0	16,8	11 h. à 170	3,37	6,63	8,10	1,9	68,6	16,1	84,7
9,6	12,0	11 h. à 170	5,0	4,6	5,5	0,95	67,9	11,7	79,6

On peut en conclure que l'abaissement de température favorise la formation de l'isomère β qui demeure cependant toujours inférieur en quantité à l'isomère α. L'identification et la détermination des isomères obtenus ont été réalisées à l'aide d'une technique nouvelle élaborée par M. Battegay et L. Littolff (1). Cette technique est basée sur la différence considérable de densité que présentent les naphtalène-monosulfonates de calcium.

La sulfonation en milieu basique, qui peut s'appliquer à toute substance normalement sulfonable, peut présenter, d'autre part, un intérêt particulier dans le cas où la technique de sulfonation habituelle se heurte à des difficultés. Un exemple de ce genre a été déjà fourni par l'anthracène qui, dans les conditions habituelles se bisulfone immédiatement.

Nous en trouvons un autre exemple dans les arylsulfonylanilides de la formule générale $Ar\text{-}SO^2\text{-}NH\text{-}C^6H^5$, où Ar représente un radical aromatique. Nous savons en effet que ces arylsulfonylanilides subissent fréquemment, par l'action de l'acide sulfurique con-

(1) Thèse de Mlle LITTOLFF, Faculté des Sciences de Strasbourg, 1927.

centré, et même déjà à la température ambiante, des scissions ou des transpositions intermoléculaires qui précèdent les phénomènes de sulfonation (5). Il nous a paru intéressant d'essayer, par conséquent, leur sulfonation d'après les principes indiqués par M. Battegay et Ph. Brandt; cet essai a donné des résultats satisfaisants. Dans la suite nous avons employé, comme M. P. Baumgarten, l'anhydrosulfate de pyridinium pur. Les résultats gagnent en netteté.

Nos premiers essais ont porté sur la paratoluène sulfonyl anilide $CH^3-C^6H^4-SO^2-NH-C^6H^5$ qui, mélangée avec la quantité équimoléculaire d'anhydrosulfate de pyridinium et chauffée à 180-190° pendant 6 à 8 heures, fournit le produit de sulfonation avec des rendements de 100 0/0. Le produit de réaction brut se présente sous un aspect noirâtre que l'on supprime facilement en reprenant la masse de sulfonation par de l'eau chaude où tout passe en solution et en la portant à ébullition avec du noir animal. Le liquide filtré contient le sel de pyridinium de l'acide sulfonique formé. Pour le transformer en sel de calcium on traite à la chaux, entraîne la pyridine par la vapeur d'eau, puis introduit de l'acide carbonique pour précipiter l'excès de chaux. On filtre à nouveau, évapore à sec et obtient ainsi le sel calcique.

Dosage de l'eau. — Subst., 2g,[illegible] poids constant à 140°; 2g,3680 soit perte 0g,0[illegible] ou H^2O 0/0, 2,[illegible]. Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}S^4O^{[illegible]}N^2Ca^2.H^2O$: H^2O 0/0, 2,[illegible].

L'analyse a démontré qu'il s'agit d'un sel de la composition $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^{[illegible]}NCa$ qui cristallise avec de l'eau et répond à la formule :

O
2 $C^{[illegible]}H^{[illegible]}$ S N-$C^{[illegible]}H^{[illegible]}$-SO + H^2O. L'atome de calcium neutralise à la
O Ca

fois les groupes sulfonique et énolique.

Dosage du calcium. — Subst. anhydre, 1g,7912 $CaSO^4$: 0g,6[illegible]00 soit [illegible] Ca 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$: Ca, 10,95 0/0.

Dosage du soufre. — Subst. anhydre, 0g,1110; $BaSO^4$, 0g,1395 soit S 17,2[illegible] 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$: 17,53 0/0.

Dosage d'azote. — Subst. 0g,[illegible] N = 13,0 cc; t = 19°, p = 731 mm., soit N, [illegible] 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$: N, 3,8[illegible] 0/0.

Nous avons pu séparer également un second sel de calcium, où seul le groupement sulfonique est salifié. Il suffit de recristalliser le premier sel calcique dans l'acide chlorhydrique concentré. Le nouveau sel répond à la composition $C^{[illegible]}H^{[illegible]}-SO^2-NH-C^6H^4-SO^3Ca$ 1/2.

Dosage de calcium. — Subst. anhydre, 0g,5126; $CaSO^4$, 0g,0070; soit Ca, 5,[illegible] 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$ 1/2 : Ca, 5,78 0/0.

Dosage du soufre. — Subst. 0g,[illegible]; $BaSO^4$, 0g,[illegible]; soit S, 18,96 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$ 1/2 : S, 18,[illegible] 0/0.

Dosage d'azote. — Subst. anhydre, 0g,[illegible]; [illegible] cc. N^2, t = 20°, p = 7[illegible] mm., soit N, [illegible] 0/0. — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}S^2NCa$ 1/2 : N, [illegible] 0/0.

(5) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. [illegible]; 1913, t. 46, p. [illegible]; 1914, t. 47, p. 786.

L'acide sulfonique libre est obtenu en traitant le sel de Pb par l'hydrogène sulfuré.

Dosage d'azote. — Subst. anhydre, 0gr,3080, 11cc,5 N^2, $t = 21°$, $p = 741$ mm soit N, 4.24 0/0. — Calculé pour $C^{12}H^{11}O^3S^2N$: N, 4.27 0/0.
Dosage du soufre. — Subst. anhydre, 0gr,2664; $BaSO^4$, 0gr,3850, soit S, 19.85 0/0. — Calculé pour $C^{12}H^{11}O^3S^2N$: S, 19.57 0/0.

L'emplacement du groupement sulfonique a été déterminé, après saponification de l'anilide sulfonée, en identifiant l'acide sulfanilique sous forme de chlorure de *p*-iodobenzènesulfonyle.

Le même principe de sulfonation nous a permis d'obtenir les dérivés correspondants des trois paratoluène-sulfotoluidides.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 153. — Action de l'acétone monochlorée sur les hydrates diazoïques; par G. FAVREL.

(25.8.1927.)

On sait que l'introduction de groupements électro-négatifs dans un composé organique communique à la molécule ainsi obtenue des propriétés nouvelles qui dépendent : du nombre de ces radicaux, de leur position relative, de leur nature et des autres fonctions qui peuvent exister dans cette même molécule.

C'est ce qu'ont montré notamment : l'étude des diacides-1.3, des dicétones-1.3, des acides cétoniques β, des nitriles acides β, etc.

L'influence de la présence du chlore, en temps qu'élément électro-négatif sur les propriétés de la molécule qui le contient, a été mise en évidence dans un certain nombre de cas (amines chlorées, phénols halogénés, etc.) et a montré que l'introduction de deux atomes d'halogènes dans une molécule, même si ils sont en position 1,3, l'un par rapport à l'autre, ne communique pas aux corps ainsi obtenus des propriétés semblables à celles des corps qui possèdent deux radicaux électro-négatifs carbonés ayant la même situation relative.

Ce fait peut être attribué, en partie au moins, à ce que les corps de cette nature ne peuvent fournir de dérivés sodés stables.

Il semble, par contre, que les hydrates diazoïques qui réagissent si facilement, en solution acétique, sur les molécules à deux groupements électro-négatifs carbonés en 1-3, peuvent être susceptibles de réagir de la même manière sur les molécules organiques qui renferment deux atomes de chlore situés en 1,3 et, *à fortiori*, sur les molécules qui renferment un groupement électro-négatif carboné relié à un atome de carbone primaire ou secondaire supportant un atome de chlore. C'est dans cet ordre d'idées, que j'ai étudié l'action de quelques hydrates diazoïques sur l'acétone monochlorée.

A cet effet, j'ai diazoté 9gr,3 d'aniline dissoute dans 300 cc. d'eau renfermant 3/10 de molécule d'acide chlorhydrique, par addition de la quantité correspondante de nitrite de soude dissous dans l'eau.

Le liquide final obtenu, maintenu à zéro pendant une 1/2 heure, a été ensuite additionné de : 300 cc. d'eau tenant en dissolution 30 gr d'acétate de soude, puis de 9gr,25 d'acétone monochlorée et enfin vigoureusement agité.

Le mélange, toujours maintenu à zéro, n'a pas tardé à se troubler, mais a été néanmoins abandonné à cette même température pendant 24 heures, pour permettre à la réaction de s'achever.

Le précipité jaune rougeâtre ainsi obtenu est alors recueilli sur un filtre, lavé, séché, puis soumis à des essais de cristallisation dans différents dissolvants.

Après 4 cristallisations dans l'alcool bouillant, j'ai obtenu des petites aiguilles jaunes fondant très nettement à 136-137° et ayant, comme le montre l'analyse ci-dessous, la composition centésimale et le poids moléculaire de la phénylhydrazone du chlorure de pyruvile dont la formation peut être représentée par l'équation suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C{\diagup Cl \atop {-H \atop \diagdown H}} + OH\text{-}N = NC^6H^5 = H^2O + CH^3\text{-}CO\text{-}C{\diagup Cl \atop {-H \atop \diagdown N=NC^6H^5}}$$

L'azoïque mixte ainsi formé se transpose aussitôt pour donner l'hydrazone $CH^3\text{-}CO\text{-}C{<}{Cl \atop N\text{-}NHC^6H^5}$.

Il est à noter que la phénylhydrazone du chlorure de pyruvile a déjà été obtenue par Dieckmann et Ludwig Platz en 1905 (1).

Ces auteurs l'ont obtenue par une méthode différente de la précédente et qui consiste à faire réagir l'acétylacétone monochlorée α sur l'hydrate de diazobenzène et se trouve ainsi semblable à celle qui me permit, en 1902, d'obtenir les premiers exemples de corps à fonction hydrazone dérivant théoriquement d'un chlorure acide ; le chloroxalate d'éthyle.

J'obtins, en effet, ces corps par l'action de l'acétylacétate d'éthyle chloré-α sur les hydrates diazoïques (2).

Quoiqu'il en soit, la constitution du corps que j'ai décrit précédemment se trouve établie par le fait que les cristaux obtenus fondent exactement à la même température, présentent les mêmes caractères : d'insolubilité relative, de couleur, d'aspect cristallin, que ceux de la phénylhydrazone du chlorure de pyruvile décrite par Dieckmann et Ludwig Platz sous le nom de phénylhydrazone-α de l'α-chloro-β-méthylglyoxal.

A vrai dire, la proportion de phénylhydrazone du chlorure de pyruvile, obtenue par la méthode que j'ai décrite précédemment, est plus faible que celle que donne l'application de celle des auteurs précédés, car elle n'atteint guère que 30 0/0 du rendement théorique et, encore, doit-on purifier le produit obtenu par plusieurs cristallisations.

Il est, du reste, facile d'améliorer notablement les rendements,

(1) Dieckmann und Ludwig Platz, 1905, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2989.
(2) Favrel, *C. R. Ac. Sc.*, 1902, t. 134, p. 1312.

en saturant la plus grande partie de l'acide acétique libre, au moment de l'addition de l'acétone monochlorée, par le bicarbonate de soude ; mais le contact des corps réagissants doit être considérablement réduit si on veut éviter la formation de produits de décomposition du corps cherché ; c'est-à-dire des dérivés formazyliques correspondants :

Analyse.

Subst., $0^{gr},3501$; H^2O, $0^{gr},1451$; CO^2, $0^{gr},7050$
— $0^{gr},3122$; $v = 43,3$; $t = 15°$; H, 6
— $0^{gr},3802$; AgCl $= 0,2767$
Poids moléculaire. Subst., $1^{gr},13$; thymol, 40, A $= 1,08$

Trouvé 0/0		Calculé pour $C^9H^9N^2OCl$ 0/0	
H.......	4.60	H.......	4.58
C.......	54.88	C	54.96
N.......	14.13	N.......	14.24
Cl	18.02	Cl	18.06
P.M. ...	191.00	P.M.	196.05

En remplaçant, dans la réaction précédente, l'hydrate de diazobenzène par l'hydrate de diazoortholuène, j'ai obtenu, après plusieurs cristallisations dans l'alcool ; l'orthotoluilhydrazone du chlorure de pyruvile non signalée par Dieckmann et Ludwig Platz.

Le corps, à l'état de pureté, se présente sous la forme de petites aiguilles cristallines jaunes plus solubles dans l'alcool que le dérivé phénylé et fondent à 109-110°.

Les rendements en produit brut atteignent à peu près 25 0/0.

Analyse.

Subst., $0^{gr},3498$; H^2O, $0^{gc},1787$; CO^2, $0^{gr},7896$
— $0^{gr},3402$; $v = 38^{cc},6$; $t = 10$; $18_{18} = 740,5$
— $0^{gr},4101$; AgCl $= 0,2767$

Trouvé 0/0		Calculé pour $C^{10}H^{11}N^2OCl$	
H........	5.67	H........	5.28
C........	56.86	C........	57.007
N........	13.28	N........	13.33
Cl	16.66	Cl	16.86

Enfin, dans les mêmes conditions, j'ai obtenu par l'action de l'hydrate de diazoparatoluène sur la monochloracétone, mais avec un rendement plus faible (15 0/0), la paratotuilhydrazone du chlorure de pyruvile non décrite ; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elle se présente en fines aiguilles de couleur jaune pâle qui fondent à 145-146°.

Analyse.

Subst., $0^{gr},3510$; H^2O, $0^{gr},1768$; CO^2, $0^{gr},7310$:
— $0^{gr},3301$; $v = 38^{cc},1$: $t = 15$; $17_{18} = 747$
— $0^{gr},4020$; AgCl $= 0,2701$

Trouvé %		Calculé pour $C^{10}H^{11}N^{2}OCl$ %	
H	5.61	H	5.22
C	56.95	C	57.007
N	13.28	N	13.33
Cl	16.61	Cl	16.86

En résumé, l'acétone monochlorée possède, comme les molécules à deux groupements électro-négatifs carbonés en 1,3, la propriété de réagir sur les hydrates diazoïques et de fournir comme elles des hydrazones, mais qui sont, dans le cas actuel, des hydrazones qui peuvent être considérées comme dérivant théoriquement du chlorure de pyruvile.

Ces résultats m'incitent à penser qu'il ne sera peut-être pas impossible de mettre en évidence d'autres propriétés communes à l'acétone monochlorée et aux molécules à deux groupements électro-négatifs en 1,3.

N° 154. — Sur la tautomérie de l'o-nitrobenzaldéhyde. Note préliminaire; par I. TANASESCU.

(12.9.1927.)

On a observé depuis longtemps que l'o-nitrobenzaldéhyde, par différence avec ses isomères méta et para, se comporte d'une manière anormale dans beaucoup de ses réactions.

Le comportement chimique de cette substance est caractérisé par ces deux particularités :

1° Le caractère de la fonction aldéhydique est masqué ;

2° Elle a une grande tendance à l'autooxydation (respectivement autoréduction) : la fonction aldéhydique est facilement oxydée par le groupement — NO^2 voisin.

Mes recherches sur le comportement photochimique de l'o-nitrobenzaldéhyde et de quelques-uns de ses produits de condensation ont mis en évidence d'autres propriétés :

1° L'o-nitrobenzaldéhyde par différence avec ses isomères, méta et para a, dans sa molécule, un hydrogène mobile, déterminé quantitativement par la méthode de Zerewitinoff (1) ;

2° La dinitro-2.4 benzaldéhyde se condense avec le benzène et d'autres hydrocarbures aryliques, substitués par des radicaux électronégativants pour donner des acridones du type (2) :

O
C
O²N — — X
N
H

(1) I. TANASESCU, *Bull. Soc. Ch.* (4), 1926, t. 39, p. 1443.
(2) I. TANASESCU, *Bull. Soc. Ch.* (4), 1927, t. 41, p. 528.

Ces comportements de l'o-nitrobenzaldéhyde m'ont déterminé à admettre que cette substance est susceptible de réagir sous deux formes tautomères :

H
C=O
O
N
O
(I)
⇄
C=O
N-OH
O
(II)

Mais la formule II, à cause du groupement $-\overset{|}{\underset{\| \atop O}{N}}-OH$, impliquerait un caractère acide très prononcé, ce que l'expérience ne vérifie pas, car l'*o*-nitrobenzaldéhyde se comporte vis-à-vis des alcalis, plutôt comme un très faible acide (3).

De nouvelles recherches que j'ai entreprises dans cette direction, m'autorisent à croire que la forme tautomère sous laquelle cette substance réagit, est la suivante :

H
C=O
O
N
O
(I)
⇄
C-OH
O
N
O
(III)

Cette nouvelle formule III pourrait d'ailleurs avoir une relation génétique avec la forme tautomère II, qu'on exprimerait de la sorte

OH
C
OH
N-OH
O
$\xrightarrow{-H^2O}$
OH
C
O
N
O

La formule III permet aisément l'interprétation du comportement physico-chimique de l'*o*-nitrobenzaldéhyde :

1° L'existence d'un hydrogène mobile ;

2° La faible acidité (cependant appréciable) ;

(3) R. SELIGMANN, *D. ch. G.*, t. **36**, p. 819.

3. La facile isomérisation, sous l'influence de la lumière, par simple ouverture des deux cycles qui sont en tension.

On entrevoit aussi le mécanisme de quelques-unes de ses réactions plus compliquées, comme serait par ex. la fréquente apparition d'une liaison directe entre C et N dans cette molécule (et dans d'autres semblables) sous l'influence des réducteurs (par ex. la formation de l'anthranile).

La formation des aryl-anthraniles, à partir de l'o-nitrobenzaldéhyde, hydrocarbures aryliques et SO_4H_2 conc. (4) apparaît comme logique :

OH | C | O | N | O → Benzène + SO_4H_2 conc. → C_6H_5 | C | O | N | O → Réduction provoquée par les réactions secondaires → C_6H_5 | C | O | N

Comme ces aryl-anthraniles s'isomérisent très nettement dans les acridones respectives (5) on entrevoit de la sorte le mécanisme le plus probable de la formation des acridones dans ma réaction (6).

En ce qui concerne le mécanisme intime de la tautomérisation de l'o-nitrobenzaldéhyde, je crois qu'on pourrait admettre que la molécule de cette substance et de celles constituées d'une façon analogue est le résultat d'un équilibre entre les deux formes I et III et cet équilibre serait déterminé par l'oscillation de l'atome de H entre les atomes de C et O. On pourrait représenter cet équilibre par le schéma suivant :

H | C O | N O | O ← H | C – O | O | N | O → C–OH | O | N | O

dans lequel les traits continus représentent les valences permanentes tandis que les traits pointillés représentent les valences susceptibles d'existence seulement dans certains arrangements atomiques.

Des recherches sont en cours relativement à cette question.

Institut de Chimie, Cluj, Roumanie).

(4) A. Kliegl, D. ch. G., t. 41, p. 1849.
(5) F. Bamberger, D. ch. G., t. 42, p. 1702-1723.
(6) I. Tanasescu, Bull. Soc. Ch. (4), 1927, t. 41, p. 528.

N° 155. — Action de l'iode en milieu alcalin sur l'acide phénylisocrotonique: quelques nouveaux anhydrides mixtes dérivés de l'acide β-benzoylacrylique (deuxième mémoire); par E. CATTELAIN.

(15.8.1927.)

Utilisant la méthode de M. le Professeur Bougault nous avons dans un précédent mémoire (1), signalé et décrit un certain nombre d'anhydrides mixtes nouveaux dérivés de l'acide β-benzoylacrylique. Rappelons le principe de cette méthode :

1° Si l'on fait réagir l'iode en solution aqueuse à 20 0/0 sur une solution de phénylisocrotonate de sodium (γ-phényl-β-propylène-α-carbonate de sodium) $C^6H^5.CH=CH.CH^2.COONa$, contenant un grand excès de carbonate de sodium, on obtient une transformation complète de l'acide phénylisocrotonique $C^6H^5.CH=CH.CH^2-COOH$ en acide β-benzoylacrylique $C^6H^5.CO.CH=CH.COOH$ qui reste dissous à l'état de sel de sodium (2). Cette réaction, en réalité très complexe, se réduit à une oxydation et peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^6H^5-CH=CH-CH^2-COOH + O^2 = C^6H^5-CO-CH=CH-COOH + H^2O$$

2° Lorsque cette oxydation est effectuée en présence d'un grand excès d'un acide organique peu soluble dans l'eau, on obtient un anhydride mixte formé par l'acide β-benzoylacrylique avec l'acide mis en réaction (3). C'est ainsi que l'acide benzoïque donne dans ces conditions l'anhydride mixte benzoïque-β-benzoylacrylique :

$$C^6H^5-CO-O-CO-CH=CH-CO-C^6H^5$$

Dans le but d'élargir le champ de cette méthode nous avons préparé d'autres anhydrides mixtes afin d'étudier plus particulièrement l'influence des chaînes latérales et celle des halogènes introduit dans la chaîne nucléaire. Nous donnons ci-dessous la liste de ces composés nouveaux :

1 $C^6H^4 \begin{cases} CO-O-CO-CH=CH-CO-C^6H^5 \ (1) \\ OCH^3 \ (2) \end{cases}$ P. F. : 91-92

Anhydride o-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique

2 $C^6H^4 \begin{cases} CO-O-CO-CH=CH-CO-C^6H^5 \ (1) \\ OCH^3 \ (3) \end{cases}$ P. F. : 101°

Anhydride m-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 562-566.
(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1908 (8), t. 15, p. 298.
(3) *Ann. Chim. Phys.*, 1908 (8), t. 15, p. 304.

3 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ Cl \ (2) \end{cases}$ P. F. : 106°

Anhydride o-chlorobenzoïque-β-benzoylacrylique

4 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ Cl \ (3) \end{cases}$ P. F. : 112°

Anhydride m-chlorobenzoïque-β-benzoylacrylique

5 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ Br \ (2) \end{cases}$ P. F. : 110°

Anhydride o-bromobenzoïque-β-benzoylacrylique

6 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ Br \ (4) \end{cases}$ P. F. : 138-139°

Anhydride p-bromobenzoïque-β-benzoylacrylique

7 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ I \ (2) \end{cases}$ P. F. : 103°

Anhydride o-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique

8 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ I \ (3) \end{cases}$ P. F. : 126°

Anhydride m-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique

9 $C_6H_4 \begin{cases} CO{-}O{-}CO{-}CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \ (1) \\ I \ (4) \end{cases}$ P. F. : 163°

Anhydride p-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique

Les résultats obtenus à la suite de nos recherches confirment en tous points les règles précises précédemment établies par M. Bougault pour l'obtention de ces anhydrides. Malgré son apparence de simplicité cette préparation est en effet subordonnée à l'exécution d'un certain nombre de conditions essentielles :

1° *Choix de l'acide organique.* — a *Sa faible solubilité dans l'eau.* Il convient toujours d'utiliser un acide peu soluble dans l'eau. C'est ainsi que l'acide o-aminobenzoïque :

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \ (1) \\ NH_2 \ (2) \end{cases}$$

utilisé dans les conditions habituelles ne donne pas d'anhydride mixte. L'acide β-phénylpropionique :

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

assez soluble dans l'eau (1 partie d'acide dans 168 parties d'eau

donne des rendements médiocres, le produit étant fortement souillé de matières résineuses rendant sa purification longue et pénible. Nous avons dans tous les cas mis en œuvre des acides dont la solubilité dans l'eau était très faible, comme l'indiquent les documents rassemblés dans le tableau ci-contre :

b) *Sa teneur peu élevée en carbone.* — Les acides à longues chaînes carbonées ou polynucléaires ne produisent pas d'anhydrides mixtes ou donnent des résultats médiocres. C'est ainsi que l'acide *o*-benzoylbenzoïque (C^{14}) donne des rendements très faibles. la quantité infime d'anhydride obtenue à partir de l'acide *p*-méthyl-*o*-benzoylbenzoïque (C^{15}) ne nous a pas permis d'en effectuer l'étude.

c) *Sa pureté.* — Il convient de n'utiliser que des produits rigoureusement purs dont on effectuera le contrôle par l'examen du point de fusion et par des réactions appropriées. C'est ainsi que l'anhydride mixte *o*-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique ne peut être préparé à partir d'acide *o*-méthoxybenzoïque contenant des traces d'acide salicylique; il en est de même de l'anhydride mixte *m*-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique dont la préparation exige l'emploi d'acide *m*-méthoxybenzoïque absolument exempt d'acide *m*-oxybenzoïque. L'acide *o*-benzoylbenzoïque doit être rigoureusement exempt d'acide phtalique, l'acide hydrocinnamique ne doit pas contenir d'acide cinnamique. Signalons enfin les résultats négatifs d'abord obtenus dans la préparation de l'anhydride mixte *o*-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique à partir d'acide *o*-iodobenzoïque contenant des traces d'acide *o*-aminobenzoïque;

2° *Choix du mode opératoire.* — a) *Concentration des réactifs.* Dans tous les cas on a fait dissoudre dans 400 cc. d'eau distillée

Sel de sodium de l'acide organique.......	25 gr.
Phénylisocrotonate de sodium...........	1,50
Carbonate de sodium anhydre...........	5

On a utilisé pour effectuer l'oxydation une solution d'iode à 20 0/0 obtenue en faisant dissoudre :

Iode..................................	20 gr.
Iodure de potassium.....................	10 gr.
Eau distillée q. s. pour..................	100 cc.

b) *Additions d'iode.* — La façon dont sont effectuées les additions d'iode est essentielle :

α. Il convient d'opérer avec ménagement et par petites quantités à la fois (1 cc. environ de la solution à 20 0/0) afin d'éviter la formation de la lactone iodée de l'acide phénylisocrotonique très difficile à séparer ensuite de l'anhydride.

β. Il importe néanmoins de ne jamais attendre la décoloration complète de la liqueur et partant qu'il y ait toujours un excès d'iode, surtout au début de l'opération. Il se produit en effet, dans tous les cas, une matière colorante rouge dont l'élimination est

	Solubilité dans l'eau	Température	Auteurs
Acide *o*-benzoylbenzoïque..........	Aucune indication	»	
o-bromobenzoïque...........	—	»	
m-bromobenzoïque	—	»	
p-bromobenzoïque...........	0^{M},000284 par litre d'eau	25°	R. Löwenherz (1)
— *o*-chlorobenzoïque	0^{gr},0136 par litre d'eau	25	J.-M. Philip et F.-B. Garner (4)
— *m*-chlorobenzoïque..........	1 p. dans 2840 p. d'eau	0	Kolbe et Lautemann (3)
— *p*-chlorobenzoïque......	1 p. dans 5288 p. d'eau	?	C. Müller (4)
— hexahydrobenzoïque..	Aucune indication	»	
— hydrocinnamique....	1 p. dans 168 p. d'eau	20	D'après Beilstein (5)
o-iodobenzoïque............	Aucune indication	»	
— *m*-iodobenzoïque	—	»	
— *p*-iodobenzoïque.......... ..	—	»	
— *o*-méthoxybenzoïque.........	1 p. dans 200 p. d'eau	30	D'après Beilstein (6)
— *m*-méthoxybenzoïque	Aucune indication	»	
— *p*-méthoxybenzoïque.........	1 p. dans 2500 p. d'eau	18	A. Rossel (7)
— pipéronylique................	Aucune indication	»	
— *o*-toluique............	—	»	
m-toluique..................	1 p. dans 1170 p. d'eau	15	O. Jacobsen (8)
— *p*-toluique..........	Moins de 1 pour 100	88	E. Blaise et A. Courtot (9)

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1898, t. **25**, p. 401.
(2) *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 1468.
(3) *Lieb. Ann.*, 1860, t. **95**, p. 1468.
(4) *Zeit. f. Ch.*, 1869, t. **12**, p. 138.
(5) *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4ᵉ édit., 1926, t. **9**, p. 509.
(6) *Ibid.*, 3ᵉ édit., 1896, t. **2**, p. 1494.
(7) *Lieb. Ann.*, 1869, t. **151**, p. 44.
(8) *D. ch. G.*, 1881, t. **14**, p. 2350.
(9) *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), t. **35**, p. 372.

impossible, quelle que soit la nature des solvants utilisés pour la purification et le nombre de cristallisations effectuées. L'inobservation de cette condition essentielle nous a quelque temps tenu en échec.

Il se produit ordinairement une matière résineuse amorphe jaune rougeâtre qui accompagne plus spécialement les premières portions d'anhydride mixte précipité. Sa production, particulièrement abondante dans certains cas (anhydrides mixtes o-benzoylbenzoïque, p-méthyl-o-benzoylbenzoïque, β-phénylpropionique, etc.), rend la purification longue et pénible et abaisse considérablement le rendement en produit pur.

On constate en outre dans tous les cas la formation d'iodoforme facile à caractériser par l'odeur tenace et caractéristique qu'il communique à la liqueur.

Purification. — La faible solubilité des anhydrides mixtes dans l'alcool absolu à froid, l'éther éthylique, l'éther de pétrole et la solubilité relative de la matière résineuse dans les mêmes solvants nous ont conduit successivement à essayer les modes de purification suivants :

Dissolution	Précipitation
1. Alcool absolu bouillant...	par refroidissement
2. Benzène..................	éther de pétrole
3. Toluène..................	—
4. Chloroforme.............	—
5. Chloroforme.............	éther éthylique
6. Sulfure de carbone.......	éther de pétrole
7. Acétone..................	ligroïne

Nous avons finalement, après de multiples essais, utilisé dans tous les cas l'alcool absolu. La purification est effectuée par dissolution à saturation du produit brut dans l'alcool absolu à la température de l'ébullition, filtration et refroidissement lent du soluté. La dissolution s'effectue aisément en maintenant quelques secondes, avec agitation, dans l'eau bouillante du B.-M., le récipient contenant l'anhydride à purifier et l'alcool absolu. On évitera l'emploi de l'alcool à 95° susceptible d'hydrolyser l'anhydride et par suite d'éthérifier les acides libérés.

Rendement. — Le rendement en produit brut est d'environ 1gr,500; le rendement en produit pur est très variable (0gr,100 à 1 gr.); il est surtout satisfaisant avec les acides dont la solubilité dans l'eau est très faible et la teneur en carbone peu élevée (chaînes latérales courtes, acides mononucléaires).

Propriétés. — Comme tous les anhydrides précédemment obtenus les composés nouveaux se présentent sous l'aspect d'aiguilles incolores, longues, fines et brillantes, faciles à distinguer des cristaux de lactone iodée qui sont courts et épais; Ils sont solubles à chaud dans l'alcool fort, peu solubles à froid dans le même solvant; ils sont en outre très solubles dans le chloroforme, assez solubles dans le benzène, le toluène, le xylène, le sulfure de carbone, peu

solubles dans l'éther éthylique, insolubles dans l'eau, la ligroïne et l'éther de pétrole.

Tous ces composés sont stables à la lumière, caractère permettant de les distinguer de la lactone iodée qui s'altère rapidement en libérant de l'iode. Leur point de fusion est net ; il convient néanmoins, pour la plupart des anhydrides, de les déterminer au bloc Maquenne, une élévation lente et progressive de température altérant ces composés.

Constitution. — 1° *Dédoublement.* Comme pour les anhydrides précédemment étudiés, l'acide acétique dilué de son volume d'eau produit intégralement leur hydrolyse en libérant une molécule d'acide β-benzoylacrylique et une molécule de l'acide organique entré en combinaison (Bougault (1)) :

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C_6H_5 + H_2O$$
$$= R\text{-}COOH + C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH$$

Cette hydrolyse est effectuée à la température de l'ébullition que l'on maintient modérée pendant un quart d'heure.

Les hydracides ne peuvent être utilisés dans le même but, leur action hydrolysante énergique, à chaud et en solution étendue, se traduisant par la formation d'acide γ-phényl-γ-céto-α-oxybutyrique :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

résultant de la fixation d'une molécule d'eau sur une molécule d'acide β-benzoylacrylique :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H_2O = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}COOH$$

On ne peut enfin effectuer le dédoublement des anhydrides au moyen des alcalis dilués, agents d'hydrolyse trop puissants produisant l'hydrolyse de l'acide β-benzoylacrylique avec formation d'acétophénone et d'acide glyoxylique :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H_2O = C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + CHO\text{-}COOH$$

réaction que nous avons d'ailleurs fréquemment utilisée pour la caractérisation des anhydrides mixtes ;

2° *Séparation des produits de dédoublement.* Comme précédemment les deux propriétés suivantes de l'acide β-benzoylacrylique ont été utilisées pour permettre la séparation des acides provenant de l'hydrolyse des anhydrides mixtes :

a) L'acide acétique ne précipite pas l'acide β-benzoylacrylique de la solution de β-benzoylacrylate de sodium alors que, dans les mêmes conditions, il décompose intégralement la solution du sel de sodium de l'acide organique peu soluble dans l'eau que l'on peut ainsi recueillir, purifier et caractériser.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, [8], t. 15, p. [illegible]

b) L'acide chlorhydrique précipite complètement l'acide β-benzoylacrylique de la solution de β-benzoylacrylate de sodium.

L'emploi judicieux de ces deux acides (acétique et chlorhydrique) permet donc, par séparation totale des deux acides organiques, l'examen analytique de tous les anhydrides mixtes préparés. Nous avons, antérieurement, indiqué la technique détaillée que nous avons suivie pour effectuer cette séparation et pour purifier les produits de dédoublement ;

3° *Caractérisation des produits de dédoublement.* — a) *Acide organique peu soluble dans l'eau.* Par détermination du point de fusion (au bain d'huile ou au bloc Maquenne suivant les cas) et par détermination acidimétrique du poids moléculaire.

b) *Acide β-benzoylacrylique.* — Les propriétés suivantes sont particulièrement utiles pour en effectuer la caractérisation :

α. Point de fusion de l'acide hydraté (65°) qui est incolore et peu soluble dans le benzène; point de fusion de l'acide anhydre ([illegible]-96°) qui est jaune paille et très soluble dans le benzène.

β. Transformation au moyen du zinc et de l'acide acétique en acide β-benzoylpropionique :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \quad (\text{P. F. : } 116^\circ)$$

γ. Transformation au moyen de l'amalgame de sodium en acide γ-phényl-γ-oxybutyrique :

$$C_6H_5\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \quad (\text{P. F. : } 75^\circ)$$

δ. Dédoublement, par hydrolyse en liqueur alcaline, en acétophénone $CH_3\text{-}CO\text{-}C_6H_5$ et acide glyoxylique CHO-COOH. L'acétophénone possède l'odeur caractéristique du nitrobenzène; l'acide glyoxylique réduit l'azotate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling, le réactif de Nessler et recolore la fuchsine bisulfitée.

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

La méthode signalée par le Professeur Bougault (5) pour l'obtention d'anhydrides mixtes dérivés de l'acide β-benzoylacrylique (action de l'iode en milieu alcalin sur l'acide phénylisocrotonique en présence du sel de sodium d'un acide organique peu soluble dans l'eau) peut être, dans une certaine mesure, généralisée. Elle nous a permis, en effet, de préparer les composés nouveaux suivants :

Anhydride mixte *o*-benzoylbenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *o*-bromobenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *m*-bromobenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *p*-bromobenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *o*-chlorobenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *m*-chlorobenzoïque-β-benzoylacrylique ;
Anhydride mixte *p*-chlorobenzoïque-β-benzoylacrylique ;

(5) *Bull. Soc. chim.*, 192[illegible], t. 41, p. [illegible]

Anhydride mixte hexahydrobenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *o*-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *m*-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *p*-iodobenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *o*-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *m*-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *p*-méthoxybenzoïque-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte β-phénylpropionique-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte pipéronylique-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *o*-toluique-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *m*-toluique-β-benzoylacrylique;
Anhydride mixte *p*-toluique-β-benzoylacrylique.

Elle permet d'obtenir ces composés dans des conditions, en apparence contre-indiquées, où les méthodes de Gerhardt, Autenrieth et Béhal restent impuissantes : 1° En milieu aqueux; 2° en milieu alcalin; 3° en l'absence de déshydratant.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de M. le Prof. Bougault.)

N° 156. — Quelques notes sur l'hydratation du nopinène. IV. Comparaisons d'alcools terpéniques obtenus par l'hydratation du nopinène et du pinène; par M. G. AUSTERWEIL.

(11.8.1927.)

Dans une étude précédemment publiée (1), nous avons pu démontrer qu'il y a une certaine différence dans l'allure de la réaction qui se fait entre des acides organiques et le nopinène d'une part, et ces mêmes acides et le pinène d'autre part.

Il nous a paru intéressant d'établir, si cette différence de l'allure de la réaction ne correspondait pas aussi à une différence dans les produits mêmes de la réaction, puisque antérieurement Dupont (2) et par ailleurs Delépine (3) n'ont pas indiqué des différences dans les produits mêmes de l'action d'acides organiques sur le pinène ou sur le nopinène.

En ce qui concerne les *terpènes* qui résultent de ces deux réactions, nous avons vu que la différence entre les terpènes provenant d'une part de la réaction avec le pinène et d'autre part avec le nopinène, est surtout une différence *quantitative*, notamment pour le limonène. En ce qui concerne les *alcools terpéniques* résultant de cette réaction, surtout si elle est conduite d'une façon ménagée, ceux dérivés de la réaction avec le nopinène diffèrent *quantitativement et qualitativement* comme nous allons le voir, de ceux obtenus avec le pinène. Nous avons déjà montré précédemment la différence

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 42, p. 1088.
(2) Dupont, *Ann. de Chim.* (10), 1925, t. 1, p. 263-265.
(3) Delépine, *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 140.

quantitative (4) qui existe entre les produits alcooliques d'hydratation du pinène et du nopinène ; nous abordons maintenant l'étude de la différence qualitative.

Les alcools terpéniques obtenus par cette réaction des acides organiques sur l'essence de térébenthine, réaction appelée d'après ses auteurs, réaction de Bouchardat et Laffont (5), ont toujours été reconnus comme étant surtout du bornéol et de l'isoborneol. Le fenchol obtenu l'était en quantités tout à fait minimes. La méthode de Haller (6), basée sur la comparaison des pouvoirs rotatoires du bornéol et de l'isobornéol dans différents solvants, permettant d'établir la proportion de ces deux alcools terpéniques isomères dans un mélange, nous avons utilisé cette méthode pour voir si les deux constituants de l'essence de térébenthine française, le pinène et le nopinène, donnaient la même quantité de bornéol et d'isobornéol.

Antérieurement déjà, les chimistes de la maison Schering ont pu démontrer, que l'attaque ménagée du pinène avec de l'acide oxalique, c'est-à-dire à basse température et en dilution, ne donnait que des éthers de bornyle, sans éthers d'isobornyle, et ce même en présence de catalyseurs (7).

Nous avons constaté de notre côté, que le *l*-α-pinène et le nopinène donnaient des alcools terpéniques solides, dont la rotation était du même sens que celle du terpène initial, mais que, surtout si la réaction se faisait d'une façon ménagée, donc eu dilution, ou à des températures ne dépassant pas 115°C, les alcools terpéniques (à l'exception du fenchol) obtenus *à partir du nopinène* contenaient *des quantités appréciables d'isobornéol* (1/7e environ) tandis que ceux obtenus dans les mêmes conditions *avec le pinène* étaient constitués de *bornéol pur*, saus aucun mélange d'isobornéol.

Ceci a son importance théorique au point de vue de la présence du camphène dans certaines essences de térébenthine, et dans certains produits de réaction d'acides sur le pinène et le nopinèue. On a souvent prétendu avoir trouvé du camphène dans ces produits de réaction, même en partant du pinène. Comme le camphène est surtout obtenu par déshydratation de l'isobornéol, ou par la scission de ses éthers-sels en acide et camphène, il semble que le camphène a son origine dans les éthers-sels d'isobornyle intermédiairement formés à partir du nopinène ; si l'on trouve donc du camphène soit dans une essence de térébenthine, soit daus les produits de réaction d'un acide organique sur une fraction pinénique d'une essence de térébenthine quelconque, il faudra au moins présumer que l'essence en question contenait du nopinèue. (Le camphène étant probablement un produit d'attaque d'un acide sur le nopinène à température plus ou moins élevée, sa présence spon-

(4) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 1646 ; 1927, t. **41**, p. 1080.

(5) Bouchardat et Lafont, *Ann. de Chim.* (6), t. **15**, p. 145, 149, 166, 18.. t. **25**, p. 242.

(6) Haller, *C. R.*, 1892, t. **109**, p. 187 ; t. **112**, p. 142.

(7) Schering, *Br. All.* 208,487, 1907.

tanée dans l'essence de térébenthine n'est pas très probable (8) mais il aura pu se former au moment de la distillation de la gemme dont provenait l'essence contenant du camphène, à partir du nopinène présent qui a réagi avec les acides de la colophane).

Nous avons aussi pu constater que le *bornéol* obtenu à partir du *nopinène* était *identique* à celui obtenu à partir du *pinène*, puisqu'ils donnaient un camphre du même pouvoir rotatoire ; mais que le pouvoir rotatoire du bornéol obtenu et à partir du pinène, et à partir du nopinène dépendait de la *force* de l'acide qui a servi à en produire l'éther-sel. Ainsi, avec l'acide salicylique, dont la constante d'acidité K est de 0,102, le bornéol obtenu et avec le pinène et avec le nopinène avait une rotation de — 15°,20 (mesuré en dilution dans du toluène) ; avec l'acide benzoïque, dont la constante K est de 0,006, la rotation du bornéol obtenu était, dans les mêmes conditions de — 20°,10, malgré que la température et la durée, ainsi que la concentration des acides étaient identiques pour les deux essais, de sorte que la seule différence dans les deux réactions ait été la force de l'acide mis en œuvre.

Partie expérimentale.

A) La rotation d'un mélange d'alcools terpéniques solides, recristallisés, obtenus à partir du *nopinène* pur, en faisant agir 1 mol. de nopinène sur 2 mol. d'acide benzoïque fondu, en chauffant à 138-143°C pendant 30 h. et en traitant le produit de la réaction comme précédemment décrit (9) pour l'obtention des alcools terpéniques solides, était :

1° Solut. de 7,7 0/0 dans du toluène : Rotat. : — 2°20′; rapporté au prod. pur : — 26°51′ ;

2° Solut. 7,7 0/0 dans de l'alcool ; Rotat. : — 1°51′; rapporté au prod. pur : — 24°42′.

La différence entre la rotation dans l'alcool absolu et dans le toluène est de 8,1 0/0. D'après Haller (*loc. cit.*) pour l'isobornéol pur, il y a une différence de 50 0/0 entre la rotation de l'isobornéol dissous dans l'alcool absolu et l'isobornéol dissous dans le toluène, tandis que pour le bornéol, la rotation est la même pour les solutions dans les deux solvants. Il en résulte, que chaque 0/0 de différence entre les deux rotations dans les deux solvants différents correspond à 1/2 0/0 d'isobornéol présent, et notre mélange, avec ses 1.8 0/0 de différence contiendra donc 8,1/0,5, c'est-à-dire 16,2 0/0 d'isobornéol; le reste, 83,8 0/0, est constitué de bornéol.

La rotation des alcools terpéniques recristallisés obtenus de la même façon à partir d'un *pinène* gauche pur (10) était :

1° Sol. de 8,3 0/0 dans le toluène; rot. : — 2°13′; rapporté au prod. pur : — 26°36′;

2° Sol. de 8,3 0/0 dans l'alc. abs.; rot. : — 2°5′; rapporté au

(8) *Chimie et Industrie*, 1926, sept., p. 605, dernier §.

(9) Le pinène a été préparé par la méthode décrite dans le *Bull. Soc. Chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 1635.

(10) *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **39**, p. 1736.

prod. pur : — 25°55′, ce qui indique une pureté presque complète du bornéol, sans présence d'isobornéol ; ce bornéol est en outre, identique à celui obtenu avec le nopinène, comme sa rotation identique l'indique; il donne aussi le même camphre par oxydation. La rotation de ce camphre est de — 33°42′, comme pour celui obtenu à partir des alcools terpéniques provenant du nopinène.

B) La rotation d'un autre mélange d'alcools terpéniques solides, recristallisés, obtenu à partir du *nopinène* d'une manière identique, mais en se servant d'acide salicylique comme moyen d'hydratation, à la même température de 140°C et pour une même durée de 30 h. était :

1° Sol. de 8,25 0/0 dans le toluène ; rot. : 1°17′ ; rapporté au prod. pur : — 15°18′ ;

2° Sol. de 8,25 0/0 dans l'alc. abs. ; rot. : — 1°10′ ; rapporté au prod. pur : — 13°,20. La différence entre la rotation dans l'alcool absolu et dans le toluène est donc de 15°,18 à 13°,20 ; c'est-à-dire 1°,58 ce qui correspond à 6,6 0/0. D'après le mode de calcul indiqué plus haut, nous avons donc dans ces alcools terpéniques un mélange de 13,2 0/0 d'isobornéol et de 86,8 0/0 de bornéol. Le nopinène donne avec l'*acide salicylique* un mélange d'alcools terpéniques dans lequel la proportion du bornéol et de l'isobornéol est sensiblement égale à celle des deux isomères dans les alcools terpéniques obtenus du nopinène avec l'*acide benzoïque* ; toutefois, la rotation de ces alcools terpéniques obtenus avec l'acide plus fort qu'est l'acide salicylique, est notablement inférieure, quoique du même sens.

La rotation des alcools terpéniques, recristallisés, obtenus de la même façon avec l'acide salicylique et un *pinène* gauche pur était :

1° Sol. de 8,25 0/0 dans le toluène ; rot. : — 1°18′ ; rapporté sur prod. pur : — 15°20′ ;

2° Sol. de 8,25 0/0 dans l'alc. abs. ; rot. : — 1°16′ ; rapporté au prod. pur : — 15°11′. Les rotations dans les deux solvants étant sensiblement les mêmes, il en résulte qu'il y a encore ici un bornéol presque pur (avec seulement des traces (?) d'isobornéol), comme avec l'acide benzoïque et le pinène, mais d'une rotation bien inférieure.

Le bornéol obtenu et à partir du pinène et l'acide salicylique et à partir du nopinène et l'acide salicylique est également identique : il donne aussi, comme celui obtenu avec l'acide benzoïque, le même camphre par oxydation, mais la rotation de ce camphre est également inférieure à celui obtenu à partir des bornéols provenant de l'attaque de l'acide benzoïque sur le pinène et le nopinène.

Conclusions. — 1° Le pinène donne avec des acides organiques à chaud, lors d'une réaction ménagée, comme produit d'hydratation principal, du bornéol pur, presque exempt d'isobornéol. Le nopinène donne dans les mêmes conditions, un mélange de bornéol et d'isobornéol, dans lequel toutefois le bornéol prédomine ;

2° Le bornéol obtenu par le même acide à partir du nopinène et du pinène gauche pur est identique ;

3° Le pouvoir rotatoire des alcools terpéniques obtenus par l'hydratation du nopinène et du pinène à l'aide d'acides organiques à

chaud, dépend de la force (degré d'ionisabilité) de l'acide employé pour l'hydratation ; plus l'acide est faible, plus le pouvoir rotatoire des alcools terpéniques obtenus, et ainsi du camphre auquel on peut les oxyder, est élevé.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie Landaise de la gemme et ses dérivés.)

N° 157. — Sur un nouveau type d'acridones : para-acridones; par I. TANASESCU.

(2.8.1927.)

L'on sait que par la condensation des méta- et para-nitrobenzaldéhydes, avec le benzène, en présence d'acide sulfurique concentré, on obtient les nitro-triphényl-méthanes respectifs (1). L'*o*-nitro-benzaldéhyde, dans les mêmes conditions mène à d'autres produits (2).

Dans ces synthèses et dans toutes les synthèses analogues, l'acide sulfurique qui sert à la condensation, se colore intensément, jusqu'au noir, à cause des produits secondaires qui se forment dans ces réactions. Ces produits sont solubles dans l'acide sulfurique et lui prêtent cette coloration intense.

Jusqu'à présent on n'avait pas réussi à déterminer la nature de ces produits secondaires et cela, probablement, à cause du fait qu'ils sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, de sorte qu'en diluant l'acide sulfurique avec de l'eau, on n'obtient qu'une solution parfaitement claire.

Mais, si après avoir dilué l'acide sulfurique avec un peu d'eau on ajoute beaucoup d'acide chlorhydrique concentré, il précipite une substance cristalline, rouge brique. En faisant bouillir cette masse brute avec de l'alcool à 95 0/0, on sépare deux substances nettement différenciées : l'une, qui forme la majeure partie, soluble dans l'alcool, contient du soufre dans sa molécule, et est soluble dans l'eau à un point de fusion de 160°, l'autre en beaucoup plus petite quantité, insoluble dans l'alcool et dans la plupart des solvants usuels, sauf la pyridine et le nitrobenzène, ne contient du soufre et a un point de fusion très élevé (> 300°).

Les analyses élémentaires nous ont montré que la substance soluble dans l'alcool est un dérivé sulfonique du nitrotriphénylméthane respectif, tandis que la substance à P. F. élevé, correspond à la formule brute : $C^{13}H^{9}ON$, c'est-à-dire à celle d'une acridone.

Vue la possibilité de formation des substances de ce type, dans les conditions analogues (3) il était intéressant de voir si dans ce

(1) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. 40, p. 4937.
(2) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. 47, p. 1629.
(3) I. TANASESCU, ce *Bulletin*, 1927, t. 41, p. 528.

cas aussi, il ne s'est pas formé, en effet des substances du type :

O
‖
C
N
|
H

Pour vérifier ce point de vue, j'ai essayé de synthétiser cette substance, par une autre voie, et j'ai choisi la suivante :

Ullmann (4) a montré que les amines aryliques se combinent avec les dérivés halogénés aryliques, en présence du cuivre et à chaud, et donnent les diphénylamines respectives, par élimination d'hydracide. Dans cet ordre d'idées, il m'a paru intéressant de voir si cette réaction a lieu, même si le groupement NH^2 et l'halogène sont greffés sur deux noyaux aryliques d'une même molécule.

En partant de la *p* amino-*p*-bromobenzophénone :

NH^2 Br
C
|
O

synthetisée pour la première fois par J. Montagne (5) et en opérant de la manière décrite dans la partie expérimentale, j'ai réussi en effet, à obtenir une substance dont les analyses élémentaires et le comportement physico-chimique indiquent qu'il s'est formé un hétérocycle de type acridonique, avec les mêmes propriétés que celui obtenu par l'autre voie, et que j'ai désigné sous le nom de para-acridone ayant la formule suivante :

H
|
N
C
|
O

Ces synthèses rendent par conséquent très probable la constitution que j'attribue à cette substance.

(4) *D. ch. G.*, t. 38, p. 2120.
(5) *D. ch. G.*, t. 49, p. 2226.

Elles indiquent en même temps d'abord que la méthode d'Ullmann est susceptible d'une plus grande généralisation et pourrait être le point de départ d'une nouvelle synthèse des acridones, à partir de l'acétophénone amino-halogénée sur les deux noyaux benzéniques, et ensuite, du fait qu'on a réussi à obtenir une substance ayant un pareil cycle, on peut voir qu'il n'est pas impossible au point de vue stérique, de réaliser la cyclisation des dérivés benzéniques parasubstitués.

Les para-acridones pourraient présenter quelque intérêt aussi au point de vue pratique, car elles ont les mêmes propriétés colorantes que leurs isomères, les acridones proprement dites.

Partie expérimentale.

Séparation des produits secondaires dans la synthèse du para-nitrotriphénylméthane : l'acide 4-nitro-2-(?)-sulfonique-triphénylméthane et la para-acridone.

10 gr. de para-nitrobenzaldéhyde sont dissous dans 60 cc. de benzène. On ajoute 50 cc. d'acide sulfurique concentré et on laisse à la température ambiante 24 heures, en agitant le plus souvent possible.

Il se sépare deux couches : celle supérieure, benzénique, et qui contient le para-nitrophénylméthane, et la couche inférieure, sulfurique noire (en solution diluée rouge intense) qui contient les produits secondaires. Après avoir séparé les deux couches, on verse la solution sulfurique dans 300 cc. d'eau. On ajoute ensuite 300-400 cc. HCl concentré par petites portions et en agitant énergiquement. La masse brute précipitée est bouillie avec de l'alcool à 95 0/0. La plus grande partie de la substance se dissout. On lltre et on fait bouillir avec une nouvelle portion d'alcool la substance qui est restée non dissoute. On répète cette opération jusqu'à ce qu'il reste une masse qui ne se dissout plus du tout dans l'alcool.

La solution alcoolique est concentrée et la substance précipitée ensuite à l'aide de HCl concentré ajouté goutte à goutte à la solution qu'on agite fortement. Après plusieurs recristallisations, on sèche la substance dans le vide, sur de la soude caustique.

Substance rouge brique à P. F. 160°. Se dissout parfaitement dans l'eau et l'alcool.

Elle donne des sels de Ba, de Ca, de Na, de K, d'Ag, etc., qui précipitent de ses solutions concentrées.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1088, CO^2, 0gr,2463 et H^2O 0gr,0400. — II. Subst., 0gr,3786, N^2 humide 12cc,1, à 732mm,4 et 19°. — III. Subst., 0gr,1522, SO^4Ba, 0gr,0975. — Trouvé : C 0/0, 61,71 ; H 0/0, 4,08; N 0/0, 3,62; S 0/0, 8,80. — Calculé pour $C^{19}H^{15}O^5NS$: C 0/0, 61,78; H 0/0, 4,06; N 0/0, 3,79; S 0/0, 8,67.

La substance qui ne se dissout pas dans l'alcool (la para-acridone) est aussi rouge brique, d'une nuance plus foncée. Chauffée sur la lame de platine, elle se transforme en une masse charbonneuse. En pyridine elle est soluble avec une coloration brune, en nitrobenzène avec une coloration rouge.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1046$, CO^2, $0^{gr},3088$ et H^2O $0^{gr},0420$. — II. Subst., $0^{gr},1196$, N^2 humide, $7^{cc},5$, à $735^{mm},5$ et $21^{\circ},5$. — Trouvé : C 0/0, 80,51 ; H 0/0, 4,46 ; N 0/0, 6,98. — Calculé pour $C^{13}H^9ON$: C 0/0, 80,00 ; H 0/0, 4,61 ; N 0/0, 7,18.

Séparation du produit secondaire dans la synthèse du meta-nitro-triphényl-méthane : l'acide 3-nitro-6-(?)-triphénylméthane-sulfonique.

On procède exactement comme dans le cas précédent. Dans ce cas, on n'a pas pu trouver une substance analogue à l'acridone, mais tout simplement le dérivé sulfonique. Ce dérivé a une tendance marquée de rester visqueux. Par des recristallisations répétées, on peut cependant le rendre cristallin. C'est une substance toujours rouge brique, soluble dans l'eau et l'alcool et qui laisse précipiter de ses solutions conc. les sels de Ba, Ca, Na, etc.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1662$, N^2 humide, 6 cc. à $726^{mm},4$ et 14°. — II. Subst., $0^{gr},1522$, SO^4Ba, $0^{gr},0942$. — Trouvé : N 0/0, 4,081 ; S 0/0, 8,50. — Calculé pour $C^{19}H^{15}O^5NS$: N 0/0, 3,79 ; S 0/0, 8,67.

Para-amino-para-bromo-benzophénone a été préparée d'après la méthode de J. Montagne (*loc. cit.*).

Cyclisation de la p-amino-p-Br-benzophénone.

2 gr. *p*-amino-*p*-Br-benzophénone, 1 gr. CO^3Na^2, finement pulvérisé, $0^{gr},5$ KI, $0^{gr},1$ « Natur Kupfer C », et 10 cc. alcool amylique, sont chauffés dans un tube scellé, à 350°, pendant 20 heures. Le tube, parfaitement refroidi (après 24 heures) a une pression appréciable.

Le contenu du tube est bouilli avec de l'eau (on filtre), puis avec de l'alcool et, ensuite, la masse qui reste est bouillie avec de la pyridine. La solution refroidie est versée goutte à goutte dans l'eau, qui est maintenue dans une continuelle agitation. En répétant cette opération plusieurs fois, la substance se purifie assez bien. On peut la purifier aussi par précipitation à l'aide de la ligroïne de sa solution benzénique.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1199$, CO^2, $0^{gr},3521$ et H^2O, $0^{gr},0530$. — II. Subst., $0^{gr},1080$, N^2 humide, $6^{cc},9$, à 780 mm. et 20°. — Trouvé : C 0/0, 80,... ; H 0/0, 4,91 ; N 0/0, 6,25. — Calculé pour $C^{13}H^9ON$: C 0/0, 80 ; H 0/0, 4,61 ; N 0/0, 7,18.

Institut de chimie de l'Université de Cluj, Roumanie.

N° 158. — Sur l'autocondensation de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone ; par Mircea V. JONESCU et Victor GEORGESCU.

(2.8.1927.)

En distillant la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone, sous pression réduite, E. Mohr (1) a observé la formation de petites quantités

(1) E. Mohr. *D. ch. G.*, t. 38, p. 3578-3579.

d'un dérivé (2), auquel, d'après sa composition centésimale, il attribuait la constitution, non encore démontrée, d'une anhydro-bis-phényl-méthyl-pyrazolone) du type I.

```
          CH³        C⁶H⁵
                      |
     N = C.          .N — N
            C — C                 (I)
  C⁶H⁵-N   C         C — C-CH³
                     H²
           O
```

Si la constitution de cette substance correspond à la formule donnée, elle doit avoir une structure indogénidique (correspondant aux arylidène-pyrazolones) et par suite elle doit avoir les propriétés de ce type de dérivés. Ces propriétés, entre autres, sont les suivantes : les dérivés indogénidiques du type général II peuvent additionner des substances à méthylène actif β.β-dicarbonyliques, β-céto-éthyléniques et β-céto-imidiques pour former les bis-dérivés correspondants du type III, comme nous l'avons vu (3) :

```
         O                        O         Ar        O
         ||                       ||         |        ||
         C.                      /C.         |       /C—
(II)  R      C = CH-Ar   ⇄   R       \CH-CH-CH          (III)
         C                        C                  \C—
         |                        |                   |
```

Ces bis-dérivés, sous l'action de la chaleur ou de l'acide sulfurique concentré à froid, peuvent éliminer un composant méthylénique actif pour régénérer le type indogénidique primitif (II), comme nous l'avons vu de même (4).

Il s'ensuit que le dérivé de Mohr remplit ces conditions et que par conséquent, il doit donner des produits d'addition avec les substances à méthylène actif, donc aussi avec la phényl-méthyl-pyrazolone, pour former, dans ce dernier cas, le dérivé correspondant d'addition, à savoir la phényl-1-méthyl-3-pyrazolylidène-bis-phényl-1-méthyl-4-pyrazolone (du type IV) :

```
                         N     C-CH³
          CH³                  |                CH³
                    C⁶H⁵-N     CH²
     N    C                 \ /                 C = N          (IV)
              CH            C    — — ———— CH    |
  C⁶H⁵-N — C                                    C—N-C⁶H⁵

          O                                     O
```

C'est ce que l'expérience confirme.

(2) Le chauffage à 250° de la phényl méthyl pyrazolone, pendant 4 heures, au réfrigérant à reflux, a conduit ensuite l'auteur à obtenir la substance avec de meilleurs rendements (20 0/0 environ).

(3) Mircea V. Jonescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. 3, p. 18-40; 1926, p. 112-128; 1926, p. 210-220; 1927, p. 230-284; 1927, p. 381-393.

(4) Mircea V. Jonescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. 3, p. 118; *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1221; R. Stollé et H. Stamm, *Journ. prakt. Chem.* [2], 1926, t. 114, p. 242.

Il existe donc entre les dérivés I et IV d'une part, et la phényl-méthyl-pyrazolone d'autre part, une étroite relation génétique, de telle manière qu'on doit s'attendre *a priori* à ce que, dans certaines conditions, le chauffage seul de la phényl-méthyl-pyrazolone mène à un mélange de dérivés I et IV. Or l'expérience montre en effet que, en chauffant en tube scellé à 200° la phényl-méthyl pyrazolone pure, en solution alcoolique et en présence de pipéridine, on obtient avec de bons rendements et avec réaction très nette, le mélange de ces deux substances; elles se séparent facilement du produit brut de la réaction, le bis-dérivé IV étant insoluble dans l'alcool froid, se dépose complètement, par différence avec l'anhydro-dérivé I, qui reste en solution, étant soluble dans l'alcool, même à froid.

Des données ci dessus il s'ensuit de même que, sous l'action de la chaleur ou de l'acide sulfurique concentré à froid, le bis-dérivé IV devrait éliminer de la phényl-méthyl-pyrazolone pour donner naissance à l'anhydro-dérivé I; c'est ce que l'expérience confirme en effet. (Voir la partie expérimentale).

De cette relation génétique réciproque entre la phényl-méthyl-pyrazolone et les dérivés I et IV, ressort donc la constitution indogénidique du dérivé de Mohr.

Des recherches ultérieures, de l'un de nous, auront comme but l'étude du comportement et des produits de transformation de cette substance.

* * *

Partie Expérimentale.

Transformation de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone sous l'action de la chaleur en solution alcoolique et en présence de la pipéridine. Formation des dérivés I et IV.

10 gr. de phényl-1-méthyl-3-pyrazolone pure (recristallisée de l'alcool) sont chauffés en tube scellé à la température de 200° pendant six heures avec 30 cc. d'alcool absolu et 14 gouttes de pipéridine. Le produit de la réaction est filtré et la solution limpide dépose par frottement et repos d'environ quatre heures, 5gr,2 de bis-dérivé IV, qui, lavé sur le filtre avec de l'alcool froid devient presque pur. Recristallisé deux fois dans l'acide acétique (5) (par dissolution à l'ébullition, filtration et refroidissement la substance se dépose à l'état de pureté et se présente comme une masse microcristalline incolore, légèrement rosée, fondant à 262°. Rendement 4gr,6 de substance pure.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1570; CO^2, 0gr,4110; H^2O, 0gr,0807; C 0/0, [illegible]; H 0/0, 5,71. — II. Subst., 0gr,1200; N^2, 18,7 cc.; T. 25°; H. 728 mm.; N 0/0, 16,72. — Calculé pour [illegible]: C 0/0, 71,42; H 0/0, 5,4[illegible]; N 0/0, [illegible].

Cette substance se dissout dans les alcalis aqueux et dans les acides minéraux.

(5) La première fois de 30 cc. et la seconde fois de 25 cc. d'acide acétique.

Dans les eaux-mères alcooliques de la réaction se trouve l'anhydro-dérivé I, qui peut être isolé de la manière suivante : on verse les eaux alcooliques dans 500 cc. d'eau environ; la masse huileuse qui se dépose, par frottement et par repos, durcit avec le temps. Par cristallisation deux fois dans le minimum d'alcool elle devient pure, fondant à 258°. Rendement 1gr,5.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1058; CO^2, 0gr,2800; H^2O, 0gr,0518; C 0/0, 72.17; H 0/0, 5.44. — II. Subst., 0gr,1148; N^2, 18.0 cc. (T. 22°; H. 730 mm.); N 0/0, 16.88. — Calculé pour $C^{20}H^{18}ON^4$: C 0/0, 72.72; H 0/0, 5.45; N 0/0, 16.96.

Observation. — Dans certaines conditions, qui jusqu'à présent n'ont pu être précisées, il se forme parfois dans cette réaction, à côté du dérivé I et IV, aussi de petites quantités de la bis-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone) V.

```
          CH³          CH³                         CH³        CH³
                                                              |
   N —C              C — N                  N    C          C — N
   |     \CH   CH          ——>                \C = C/         |
C⁶H⁵—N  C/          \C — N-C⁶H⁵       C⁶H⁵—N    C/          \C — N-C⁶H⁵
                                                               |
         O           O                           O          O

                (V)                                    (VI)
```

Cette substance, étant insoluble dans l'alcool froid (elle est extrêmement peu soluble même dans l'alcool bouillant), se dépose du produit de la réaction, à côté du bis-dérivé IV. Dans ce cas, ce mélange est séparé de la manière suivante : le mélange cristallin rosé, déposé de la solution alcoolique du produit de la réaction est bouilli avec 50 cc. d'acide acétique et ensuite filtré. Sur le filtre reste à l'état insoluble environ 0gr,3 du dérivé V; la masse cristalline déposée de la solution acétique bouillante, filtrée et refroidie, est de nouveau bouillie avec 25 cc. d'acide acétique cette fois-ci et on filtre. Sur le filtre reste encore à l'état insoluble environ 0gr,2 du dérivé V et de la solution filtrée il se dépose à l'état cristallin et pur le dérivé IV, d'une couleur légèrement rosée. Les 0gr,5 du dérivé V, qui se présente à l'état d'une poudre cristalline incolore, par dissolution dans 600-700 cc. d'alcool bouillant et ensuite par concentration de la solution alcoolique à 50 cc. se dépose à l'état de pureté en fines paillettes cristallines luisantes, fondant au-dessus de 300°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1026; CO^2, 0gr,2544; H^2O, 0gr,0432; C 0/0, 68.96; H 0/0, 5.43. — II. Subst., 0gr,1018; N^2, 15.7 cc. (T. 26°; H. 727 mm.); N 0/0, 16.15. — Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2N^4$: C 0/0, 69.36; H 0/0, 5.20; N 0/0, 16.18.

Cette substance, qui est déjà connue (6), diffère de la phényl-

(6) KNORR, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 2044; 1889, t. 22, p. 160; 1895, t. 28, p. 714; *Lieb. Ann.*, 1887, t. 238, p. 155, 167. — G. BENDER, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 2744. — HIMMELBAUER, *J. pr.* (2), 1896, t. 54, p. 185. — AUTENRIETH, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 1658. — PYAL, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1996. — STOLZ, *J. pr.* (2), 1897, t. 55, p. 149. — KIESSLING, *Lieb. Ann.*, 1906, t. 349, p. 370. — MICHAELIS, *Lieb. Ann.*, 1907, t. 354, p. 58.

méthyl-pyrazolone, autant comme point de fusion, facies cristallin et solubilité dans différents solvants, que comme comportement chimique. La suspension aqueuse de la substance, chauffée avec une solution de chlorure ferrique, donne très facilement le bleu de pyrazol (VI) (réaction caractéristique).

IIe Observation. — Dans une note antérieure (7) nous avons montré que dans l'action de la phényl-méthyl-pyrazolone sur la méthylène-biindone, en solution xylénique, on isole une substance incolore fondant au-dessus de 290°, à qui d'après la composition centésimale, nous avons donné provisoirement la constitution d'un produit, ayant comme formule brute : [$C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{2}N^{6}$; $C^{6}H^{[illegible]}$ — COOH]. Les recherches qui font l'objet du présent travail, ont montré que cette substance est en réalité la bis-(phényl-méthyl-pyrazolone) V comme il ressort de l'étude de ses propriétés.

Transformation de la phényl-methyl-pyrazolylidène-bis-phényl-méthyl-pyrazolone) (IV) sous l'action de la chaleur. Formation de l'anhydro-dérivé I.

Environ 2 gr. du bis-dérivé IV sont chauffés à 280° pendant 20 minutes au bain métallique. Le produit de la réaction est pulvérisé et bouilli avec 70 cc. d'alcool et ensuite filtré : sur le filtre reste à l'état insoluble les petites quantités du bis-dérivé IV non transformé. De la solution alcoolique filtrée, il se dépose par refroidissement et par repos l'anhydro-dérivé I (point de fusion, épreuve du mélange, solubilité facile dans l'alcool, par différence du bis-dérivé IV).

Laboratoire de Chimie organique
de l'Université de Cluj (Roumanie).

N° 159. — Les uréides des acides bromo-valériques. Influence de la migration de l'halogène sur leurs propriétés physico-chimiques et pharmacodynamiques, par MM. E. FOURNEAU et G. FLORENCE.

(5.9.1927.)

I. — Uréides des acides bromo-iso-valériques.

Le problème biologique de l'hypnose provoquée par un composé chimique est un des plus complexes de la pharmacodynamie. Pour qu'un corps chimique introduit dans l'organisme produise le sommeil, il doit répondre d'une part à un certain nombre de propriétés physico-chimiques indispensables, et d'autre part posséder dans sa molécule des groupements actifs.

a) Les propriétés physico-chimiques nécessaires à l'obtention de l'hypnose sont assez bien connues. Overton (1) et Meyer (2) ont établi les lois suivantes :

(7) Mircea V. Jonescu et V. Georgescu, ce *Bull.*, 1927, t. 41, p. [illegible].

(1) Overton, Studien ueber die Narkose, 1901.

(2) H. Meyer, Ueber die theorie der Alkoholnarkose, *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, 1899, t. 42, p. 109 et 1901, t. 46, p. 338.

1° Tous les corps solubles dans les graisses et les corps analogues (lipoïdes) peuvent, lorsqu'ils ont pu pénétrer dans la cellule provoquer la narcose.

2° Cette action est commandée, non seulement par la solubilité dans les graisses, mais encore influencée par la solubilité dans les autres éléments cellulaires et en particulier dans l'eau. Il importe par conséquent de tenir compte d'un coefficient de partage : $\frac{\text{Solubilité dans l'huile}}{\text{Solubilité dans l'eau}}$. Pour qu'une substance donnée soit douée de propriétés narcotiques, il faut donc d'une part qu'elle soit suffisamment soluble dans l'eau pour pouvoir être transportée aux cellules riches en lipides que sont les neurones, et d'autre part, que sa solubilité dans les lipides soit plus accusée que dans l'eau, pour qu'elle puisse pénétrer dans l'intérieur de la cellule.

Les expériences de l'un de nous (3) sur les membranes artificielles grasses (collodion, riciné à 3 0/0) ont confirmé la loi d'Overton en montrant que, tandis que des médicaments comme l'antipyrine, l'aspirine, des sels d'alcaloïdes, ne passent pas à travers ces membranes, au contraire, les hypnotiques (véronal, sulfonal, trional, etc.) passent en quantité presque rigoureusement proportionnelle à leur coefficient de partage.

Cependant comme l'a démontré M. Tiffeneau (4) : « les chiffres qui représentent numériquement ces coefficients ne sauraient être considérés dans leur valeur absolue. Il importe de ne les comparer que par rapport aux termes d'une même série chimique ». Ce fait est important et nous en trouverons la confirmation au cours de ce travail.

b. Nous nous sommes proposés en effet d'apporter une contribution à l'étude des groupements chimiques susceptibles dans un composé donné, de provoquer la narcose. On sait que les hypnotiques appartiennent à un nombre relativement grand de corps chimiques. C'est ainsi qu'il existe des hypnotiques à fonction aldéhydique ou cétonique, des hypnotiques alcoylés, des hypnotiques halogénés. Il nous a semblé intéressant, considérant un hypnotique donné, d'éclaircir quelle était la fonction qui dans la molécule provoquait le sommeil.

Nous nous sommes adressés à la série des uréides des acides bromo-valériques. A cette série en effet appartient un hypnotique, connu sous le nom de bromural et qui est l'uréide de l'acide α-bromo-iso-valérianique.

$$\begin{matrix} CH_3 & & \\ & \rangle CH-CH-CO-NH-CO-NH_2 \\ CH_3 & \quad\;\; | \\ & \quad\;\; Br \end{matrix}$$

Ce corps introduit en thérapeutique par Krieger et R. v. d. Vel-

(3) Fourneau et Vulquin, *Bull. Soc. chim.*, 1918, t. **18**, p. 201.
(4) M. Tiffeneau, *C. R. Soc. Biologie*, mars 1923, t. **84**, p. 540. — M. Tiffeneau et H. Ardely, *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, 1923, Étude pharmacodynamique de la diéthylbromacétylurée.

den (5) a été étudié par A. v. d. Eckhout (6), Y. Airila (7). De même son homologue supérieur, l'uréide de l'acide α-bromo diéthylacétique ou *adaline* :

$$\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^3-CH^2 \end{matrix} \rangle \underset{Br}{C}-CO-NH-CO-NH^2$$

doué de propriétés hypnotiques a été bien étudié par M. Tiffeneau et Ardély (*loc. cit.*) et Impens (8).

Ces travaux ont porté sur la ramification de la chaîne carbonée de l'acide, laissant le brome en α par rapport au carboxyle. Ils ont démontré que la ramification de cette chaîne carbonée jouait un rôle capital en commandant la solubilité de l'uréide dans l'eau et le coefficient de partage : parallèlement à la ramification de la chaîne, s'élève le coefficient de partage et en même temps le pouvoir hypnotique. Donc ce dernier ne serait pas fonction du groupement :

$$\underset{Br}{C}-CO-NH-CO-NH^2$$

Comme le dit Tiffeneau : « peut-être ce groupement a-t-il des propriétés fonctionnelles, mais elles ne se manifestent que lorsque certaines conditions de solubilité sont réalisées, qui dépendent surtout de la chaîne carbonée, et qui ont pour effet de permettre à la substance envisagée de pénétrer facilement et en quantité suffisante jusqu'à la cellule centrale. »

Mais, si on a étudié certaines ramifications de la chaîne, on n'a pas étudié jusqu'ici la variation apportée par le déplacement du brome le long de cette chaîne (9) et l'accumulation de l'halogène. Il nous a semblé intéressant d'entreprendre cette étude : nous l'avons commencée par la série des uréides de l'acide iso-valérianique.

I. — *Bromural ou uréide de l'acide α-bromo-isovalérianique naturel.*

Ce corps se prépare en faisant réagir le chlorure ou le bromure d'isovaléryle sur l'urée.

Nous sommes partis pour effectuer cette synthèse de l'alcool isoamylique du commerce.

L'oxydation de cet alcool en acide iso-valérianique a été pratiquée par la méthode au bichromate de potasse (10).

(5) Krieger et R. v. d. Welden, *D. med. Wochenschrift*, 1907, N° 6.
(6) A. v. d. Eckhoft, Studien ueber die hypnotische Wirkung der valeriansäures gruppe, *Arch. f. ex. Path. u. Phar.*, 1907, t. 57, p. 338.
(7) Airila, Experimentelle Untersuchungen ueber zwei bromsubstituierte acidyl-carbamide : das Bromural u. das Adaline, *Skand. Arch. f. Physiol.*, 1913, t. 28, p. 193.
(8) Impens, *Med. Klinik.*, 1910, N° 47.
(9) E. Fourneau, Préparation des médicaments organiques, p. 72.
(10) E. Fourneau, Préparation des médicaments organiques, p. 27.

On a préparé d'une part le mélange suivant :

Eau	80 gr.
SO^4H^2	240
Alcool amylique	80

d'autre part :

Eau	360 gr.
Bichromate de potasse	200

La bouillie de bichromate et d'eau a été versée par un large entonnoir à brome dans le mélange d'alcool et d'acide sulfurique placé dans un ballon de 2 litres, surmonté d'un réfrigérant à reflux.

Une réaction énergique se produit que l'on entretient en faisant tomber peu à peu la bouillie de bichromate (durée d'introduction : 2 heures). On chauffe à l'ébullition pendant 1 heure et on entraîne ensuite à la vapeur d'eau. On extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée avec de la soude à 10 0/0 qui retient l'acide. Dans l'éther, restent l'aldéhyde valérique, du valérianate d'amyle, de l'alcool amylique non attaqué. On peut séparer ces trois corps par distillation fractionnée. La solution alcaline est évaporée dans une capsule au bain-marie. Le résidu est acidifié par HCl. On extrait à l'éther, que l'on sèche sur du sulfate de soude anhydre. On distille l'acide valérianique qui passe entre 171° et 175°. Les rendements sont de 40 gr.: soit 40 0/0 de la théorie.

Nous avons ensuite préparé le bromure de bromo-valéryle par l'action du brome en présence du phosphore rouge sur l'acide valérianique. L'opération a été faite en une seule fois :

$$3(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH + P + 5Br = $$
$$3(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}COBr + PO^3H + 2HBr$$

$$(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}COBr + 2Br = (CH^3)^2\text{-}CH\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}COBr$$

On met dans un ballon 50 gr. d'acide valérianique en présence de 10 gr. de phosphore rouge très sec (11). Par un tube à brome on fait tomber 150 gr. de brome sec sur l'acide. La réaction est, au début, très énergique. Le contenu du ballon s'échauffe et le brome disparaît très rapidement en même temps que se dégage HBr. On agite et on fait tomber le brome goutte à goutte, en veillant à ne pas en ajouter une nouvelle quantité avant que le produit de la réaction soit décoloré.

La deuxième phase de l'opération est plus paresseuse. On chauffe alors au B.-M. à 60°, 80°, à la fin de l'opération une certaine quantité de Br est entraîné; on chauffe encore 2 à 3 heures au B.-M.

On décante et on distille dans le vide. Le bromure de bromo-valéryle cherché passe entre 82° et 85° sous une pression de 10 mm.

(11) Le phosphore doit être lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition de toute odeur, essoré, séché, broyé au mortier d'agate et enfin desséché dans le vide.

Préparation de l'uréide de l'acide bromo-valérianique.

On fait tomber le bromure d'acide sur l'urée, bien sèche et pulvérisée au mortier d'agate. L'opération se fait le mieux dans un ballon à large ouverture. On triture la masse avec un agitateur aplati à un bout, et on laisse au contact pendant 12 heures, en fermant le ballon par un bouchon surmonté d'un tube à $CaCl^2$. Le plus souvent la réaction se produit à froid. On est quelquefois obligé de chauffer. La masse se liquéfie; il se dégage HBr. Puis le tout se prend en une bouillie cristalline. On reprend par H^2O légèrement carbonatée, puis pure, on sèche sur le vide, et on fait cristalliser dans le toluène sec. L'uréide de l'acide α-bromo-iso-valérianique naturel sera étudiée plus loin.

II. — *Uréide de l'acide α-bromo-iso-valérianique de synthèse.*

Ainsi que le signale Locquin (12), l'alcool iso-amylique naturel du commerce n'est jamais pur. C'est un mélange à portions variables d'alcool iso-amylique proprement dit et d'alcool actif ou méthyl-2-butanol-1. Il est donc évident qu'eu oxydant ce mélange par le mélange sulfo-chromique, suivant la technique précédente on risque d'obtenir en fin de compte, un corps impur, mélange d'uréides d'acide iso-valérique et d'acide méthyl-éthyl-acétique.

C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire pour pouvoir faire un parallèle exact entre la constitution chimique des uréides des acides bromo-valériques et de leurs propriétés physiologiques, d'obtenir un acide iso-valérique pur ou acide β-méthylbutyrique.

Nous avons préparé cet acide par la technique de Grignard en fixant CO^2 sur le chlorure d'isobutyle.

Ce dernier a été obtenu en partant de l'alcool iso-butylique pur Poulenc, bouillant à point fixe à 108°. Nous avons obtenu l'éther chlorhydrique par la méthode de Dehm et Dawis (13) par l'action de PCl^3 sur l'alcool en présence de $ZnCl^2$. Rendements 88 0/0.

L'organo-magnésien se prépare de la façon habituelle en traitant une molécule-gramme de magnésium par une molécule-gramme de l'éther chlorhydrique en solution dans l'éther anhydre. On opère dans un grand ballon de 2 litres. Suivant les indications d'Ivanoff (14) on fait arriver CO^2 (provenant d'une bombe d'acide carbonique, et après l'avoir soigneusement desséché) dans le ballon plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. L'absorption du gaz est très rapide et la masse ne tarde pas à s'épaissir et à prendre l'aspect d'une gelée. L'opération est terminée quand CO^2 ne s'absorbe plus.

On décompose par de la glace en présence de SO^4H^2 à 25 0/0. On épuise la solution éthérée par de la soude qui extrait l'acide seul. L'isovalérate de sodium est décomposé par un acide minéral et l'acide qui surnage est extrait à l'éther, séché et distillé. Les rende-

(12) Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. **31**, p. 599.
(13) Dehm et Dawis, *Am. chem. Society*, t. **29**, p. 1832.
(14) Ivanoff, *Bull. Soc. chim.* [4], 1925, t. **37**, p. 287.

ments sont de 82 0/0. L'acide ainsi obtenu bout à point fixe à 175°, l'acide iso-valérianique du commerce bout à 170-175°.

L'uréide a ensuite été préparé en suivant la technique précédente.

III. — *Uréide de l'acide β-bromo-iso-valérianique.*

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

L'acide β-bromo-iso-valérianique a été préparé par Auwers en saturant par HBr l'acide diméthyl-acrylique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C{=}CH\text{-}COOH + HBr = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CBr\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

L'acide diméthyl-acrylique peut être obtenu par différentes méthodes :

Il a été préparé par Duvillier (15) en chauffant l'éther éthylique de l'acide-α-bromo-isovalérique en présence d'éthylate de sodium. Weinig l'obtient en remplaçant dans la réaction précédente l'éthylate de sodium par la diméthyl-aniline (16). Enfin Perkin emploie la quinoléine à 160-170° pour détacher HBr (17).

Toutes les réactions précédentes présentent l'inconvénient, d'une part, d'être onéreuses, et, d'autre part, d'aboutir à des rendements médiocres.

Pour ces raisons, nous avons adopté la méthode de Barbier et Leser qui consiste à oxyder l'oxyde de mésityle par de l'hypochlorite de soude. Il se forme du chloroforme et de l'acide diméthyl-acrylique avec d'excellents rendements. Une technique récente de Locquin (18) permet de préparer facilement et à très bon compte l'oxyde de mésityle. On agite pendant 30 heures au moins, des volumes égaux d'acétone et de lessive de soude à 36° B^é. La température ne doit pas dépasser 10°. On opère au besoin en enfermant le flacon contenant le mélange réactionnel dans une caisse remplie de sciure de bois et de glace pilée. Au-dessus de 10° en effet, le rendement est moins bon, car il se produit un équilibre réactionnel (19).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CO + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 \rightleftarrows \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> COH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Au bout de 30 heures d'agitation, la solution de diacétone-alcool est décantée, et additionnée jusqu'à décoloration d'acide oxalique en poudre. Le précipité d'oxalate de soude est filtré, l'acétone chassée au bain-marie. Cette acétone pourra servir pour une opération ultérieure.

(15) *Ann. de chim. et de phys.*, t. **19**, p. 428.
(16) WEINIG, *Annalen*, t. **280**, p. 253.
(17) PERKIN, *Soc.*, t. **69**, p. 1471.
(18) LOCQUIN, *Ann. de chim.*, 1923 (9), t. **19**, p. 32.
(19) KŒLICHEN, *Zeits. f. phys. Chem.*, 1900, t. **33**, p. 128.

La déshydratation s'effectue par distillation lente en présence de 2 0/0 d'acide oxalique :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!COH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2O$$

L'oxyde de mésityle est décanté, neutralisé par du carbonate de potasse et distillé tel quel. Pendant la rectification les dernières traces d'eau sont entraînées par les têtes. On recueille ensuite de l'oxyde pur bouillant à 129°.

En recommençant le cycle des opérations avec l'acétone distillée et la soude ayant servi à une opération précédente, on obtient ainsi des rendements quantitatifs.

Préparation de l'acide diméthyl-acrylique.

Nous avons préparé cet acide en suivant le procédé de Barbier et Leser (20) qui consiste à oxyder l'oxyde de mésityle par l'hypochlorite de soude.

On recueille dans une dissolution bien refroidie de 260 gr. de soude caustique dans un litre d'eau le chlore dégagé suivant la méthode de Graebe, par la réaction de 680 cc. d'acide chlorhydrique concentré sur 150 gr. de permanganate de potassium. A cette solution d'hypochlorite on ajoute 75 gr. d'oxyde de mésityle pur et on agite vivement. Le mélange s'échauffe considérablement (opérer dans du verre Pyrex) et, quand il est revenu à la température ordinaire, la réaction est terminée. Il suffit alors de détruire le petit excès d'hypochlorite par un peu de bisulfite de sodium, de décanter le chloroforme qui s'est déposé et de sursaturer par SO^4H^2.

Il se fait un abondant dépôt cristallin que l'on essore.

Les eaux filtrées sont épuisées une fois à l'éther et le résidu de l'évaporation de l'éther joint aux cristaux séparés par filtration est recristallisé dans l'eau. L'acide diméthyl-acrylique se dépose par refroidissement en magnifiques aiguilles fusibles à 69-70°.

Rendements 75 0/0.

L'acide diméthyl-acrylique est additionné de deux à trois fois son poids d'acide bromhydrique fortement saturé à 0° (21). Il se dissout complètement. Placée dans un mélange réfrigérant, la solution ne tarde pas à cristalliser et à se prendre en masse. L'acide β-bromo-iso-valérianique est essoré sur laine de verre après 3 à 4 jours de contact avec HBr. Desséché dans le vide, il est purifié par cristallisation dans la ligroïne, dans laquelle il se dissout à chaud, mais est complètement insoluble à froid.

Il se présente sous forme de fines aiguilles fusibles à 73°.5 facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Le chlorure d'acide β-bromo-iso-valérique a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle. Ce dernier doit d'abord être purifié en le distillant sur un peu d'huile de lin ou, mieux de cire d'abeille, suivant la technique de Meyer et Schlegl (22).

(20) *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. **33**, p. 815.
(21) Auwers, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 1133.
(22) Meyer et Schlegl, *Monatshefte*, 1913, t. **34**, p. 569.

On traite une molécule d'acide par une molécule + 1/10 de chlorure de thionyle pur. La réaction débute lentement et sans que la masse s'échauffe. On laisse en contact pendant six heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux terminé par un tube à chlorure de calcium.

Après une nuit de contact, tout l'acide est dissous dans le chlorure de thionyle. On chauffe au B.-M. pendant 15 minutes et on distille dans le vide. L'excès de chlorure de thionyle passe dans la trompe, tandis que le chlorure d'acide cherché distille à 78° sous 15 mm. L'uréide se prépare comme précédemment.

IV. — *Uréide de l'acide α.β-dibromo-isovalérianique.*

L'acide α.β-dibromo-isovalérianique se prépare très facilement en saturant l'acide diméthylacrylique par du brome.

Cette saturation peut se faire soit au sein de l'éther (23) soit, ce qui est préférable, au sein du sulfure de carbone (24-25).

C'est cette dernière technique que nous avons adoptée. 50 gr. d'acide diméthyl-acrylique pur sont dissous dans 200 gr. de sulfure de carbone sec. On ajoute petit à petit à la solution mise dans un ballon de 1500 et placée au cabinet noir, 80 gr. de brome dissous dans 300 gr. de sulfure de carbone. Le mélange se décolore peu à peu sans élévation notable de température. Au bout de 50 heures, la réaction est terminée et la solution de sulfure de carbone a pris une teinte jaune pâle. On évapore le solvant, et on fait recristalliser l'acide dans la ligroïne. Le corps se présente sous forme de magnifiques primes à point de fusion 107°,6 à 108° (corrigé).

Les rendements sont à peu près quantitatifs si on a opéré dans l'obscurité et avec des produits rigoureusement secs.

Partant de cet acide, nous avons préparé le chlorure par la technique de Kobler (26).

L'acide est mis en suspension dans un ballon dans de l'oxychlorure de phosphore. Le ballon est plongé dans un bon mélange réfrigérant de glace et de sel, et l'on fait tomber dans le mélange et par petites portions la quantité théorique de pentachlorure de phosphore. Il est nécessaire d'opérer à très basse température et de n'ajouter que la quantité exactement nécessaire de pentachlorure. On distille dans le vide. Les rendements sont excellents : 50 gr. d'acide diméthyl-acrylique nous ont fourni 109 grammes de chlorure de dibromo-iso-valéryle.

La préparation de l'uréide correspondante présente certaines difficultés, étant donnée la fragilité du chlorure de l'acide dibromé. A une quantité déterminée de ce chlorure on ajoute dans un ballon une quantité légèrement plus grande d'urée que celle théoriquement nécessaire, on ferme le ballon par un bouchon armé d'un tube à $CaCl_2$ et on laisse la réaction s'opérer à froid.

(23) Ust, *J. f. prakt. chem.*, [illegible] (2), t. 34, p. [illegible].
(24) Masson, *D. ch. G.*, t. 27, p. 1225.
(25) [illegible], *Annalen*, t. 280, p. [illegible].
(26) Kohler, *Am. chem. journ.*, t. 42, p. 397.

Elle est terminée en quatre ou cinq jours. La masse qui était devenue liquide s'est transformée en une bouillie épaisse. On peut, soit la traiter par l'eau légèrement carbonatée, soit l'épuiser par de la ligroïne. L'uréide reste insoluble. On la relait cristalliser dans le toluène.

Proprtétés physiques et chimiques des uréides.

Uréide de l'acide α-bromo-iso-valérique naturel (bromural). — Fines aiguilles blanches. Point de fusion : 152°.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^{11}O^2N^2Br$: N 0/0, 12,55; Br 0/0, 35,87. — Trouvé : N 0/0, 12,49 et 12,43; Br 0/0, 35,86 et 35,71.

Uréide de l'acide α-bromo-isovalérianique de synthèse. — Fines aiguilles blanches. Point de fusion : 160°.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^{11}O^2N^2Br$: N 0/0, 12,55; Br 0/0, 35,87. — Trouvé : N 0/0, 12,40 et 12,48; Br 0/0, 35,82 et 35,83.

Uréide de l'acide-β-bromo-isovalérianique. — Fines aiguilles groupées en rosettes. Point de fusion : 195°.

Analyse. — Caloulé pour $C^6H^{11}O^2N^2Br$: N 0/0, 12,53; Br 0/0. 35,87. — Trouvé : N 0/0, 12,38 et 12,49; Br 0/0, 35,81 et 35,78.

Uréide de l'acide dibromo-α.β-iso-valérianique. — Fines aiguilles prismatiques. Point de fusion : 172°,5 en s'altérant.

Analyse. — Calculé pour $C^6H^{10}Br^2O^2N^2$: Br 0/0, 52,9; N 0/0, 9,2. — Trouvé : N 0/0, 52,7 et 52,8; Br 0/0, 9,7 et 9,8.

Toutes uréides sont solubles dans le chloroforme, l'éther, dans la benzine et l'acétone.

Elles sont peu solubles dans le toluène froid, beaucoup plus solubles dans le toluène chaud, qui est le solvant de choix pour leur purification.

Elles sont à peu près insolubles dans la ligroïne froide. Elles sont beaucoup plus solubles à chaud dans l'alcool qu'à froid. Après les avoir dissoutes dans l'alcool chaud, on peut les précipiter par l'addition d'eau.

Leur solubilité dans l'eau est la suivante :

Bromural	3,209 0/0
α-Bromo-iso-valérique...	1,94
β-Bromo-iso-valérique.........	1,86
α.β-Bromo-iso-valérique.......	2,30

Si l'on tient compte du P. M. plus élevé de l'uréide dibromée 302 par rapport à une uréide mono-bromée et que l'on rapporte la solubilité à P. M. égal cette dernière serait de 1,71 0/00.

Coefficient de partage.

Nous avons adopté l'huile d'olive pour établir le coefficient de partage. Il importe de prendre une huile très pure. Il est nécessaire de la traiter par du noir animal en la chauffant modérément, puis

de filtrer sur papier Chardin. Faute de prendre cette précaution, l'eau entraîne une certaine quantité d'impuretés qui vicient les résultats pondéraux.

A 60 cc. de cette huile ainsi préparée et mise dans un flacon à long col, on ajoute petit à petit 60 cc. d'une solution aqueuse saturée d'uréide. En ajoutant ainsi l'eau dans l'huile et en opérant lentement, on obtient une émulsion très fine et stable, même quand le volume de l'eau atteint celui du milieu huileux. On continue l'agitation pendant 5 minutes et on laisse reposer. L'émulsion commence à se séparer au bout d'une demi-heure environ, et, après 6 heures, les deux milieux se sont parfaitement séparés. On décante l'huile sus jacente et on filtre sur papier Chardin. La solution aqueuse passe parfaitement limpide. On en prélève 50 cc. que l'on évapore dans le vide sur une capsule tarée. La différence entre les chiffres trouvés ramenés à 1.000 et la solubilité de l'eau donne la solubilité de l'huile :

Solubilité dans l'huile.

Bromural	1,79	1,81
α-Bromo-iso-valér.-urée	0,94	0,97
β-Bromo-iso-valér.-urée	0,30	0,32
α.β-Bromo-iso-valér.-urée	0,50	0,51

Coefficients de partage. — Rapport entre la quantité dissoute par l'huile et la quantité restée dans l'eau :

Bromural.......... $\frac{3,209 - 1,41}{1,41} = 1,29$

α-Bromo-iso-valér.......... $\frac{1,91 - 0,95}{0,95} = 0,96$

β-Bromo-iso-valér.-urée.... $\frac{1,86 - 1,56}{1,56} = 0,19$

α.β-Bromo-iso-valér........ $\frac{2,30 - 1,80}{1,80} = 0,22$

II. — Essais physiologiques.

1° *Essais sur les poissons.*

Nous avons préparé des solutions aqueuses contenant toutes 1gr,50 d'uréide par litre. Nous avons essayé ensuite l'action de ces uréides sur les poissons (nous avons adopté le poisson chat, comme étant de beaucoup le plus facile à observer).

Pour obtenir un test du sommeil nous avons utilisé l'élégante technique de Raphaël Dubois dans ses recherches sur le mouvement kynétique et antikynétique. Cet auteur a démontré qu'un poisson placé dans un cristallisoir animé d'un mouvement de rotation sur son axe, nage toujours dans le sens opposé à la rotation. Si l'on intoxique l'animal, ce dernier se laisse bientôt entraîner par le mouvement du cristallisoir.

Cette expérience si simple nous a paru convenir tout particulièrement pour l'observation du sommeil chez le poisson.

Placé au sein d'une solution d'hypnotique, dans un cristallisoir animé d'un lent mouvement de rotation, l'animal qui pendant un certain temps, nage très nettement dans le sens opposé du mouvement, se laisse à un moment donné entraîner; c'est là le premier temps du sommeil, car un choc imprimé à l'animal le réveille momentanément jusqu'à l'hypnose complète (deuxième temps).

On arrive ainsi à obtenir un état comparatif précis de l'action des hypnotiques. Nous plaçant dans les conditions susdites, nous avons obtenu les résultats suivants :

	1er temps			2e temps		
Bromural	0' 55''	1' 1''	0' 54''	1' 10''	1' 9''	1' 18''
Bromo-iso-valér.	1 12	1 21	1 18	1 40	1 37	1 51
Bromo-iso-valér.	4 1	3 30	4 41	5 21	5 45	6 21
Bromo-iso-valér.	4 3	3 45	4 32	5 45	5 45	6 20

Les poissons remis daus l'eau courante en état d'hypnose complète, sont revenus très rapidement (en 3 ou 4 heures) à l'état normal, sauf deux qui sont morts. A remarquer que ces derniers avaient été soumis à l'action de l'uréide dibromée.

2° *Action sur le chien.*

Nous avons administré les uréides bromées par la voie stomacale, en employant la sonde œsophagienne. Les uréides, à la dose de 0,30 par kilog. d'animal ont été introduites émulsionnées dans un julep gommeux, l'animal étant complètement à jeun.

Pendant le cours de l'expérience, nous avons prélevé du sang de demi-heure en demi-heure, comme l'ont fait Tiffeneau et Ardely (27) dans l'étude pharmacodynamique de la diéthyl-bromacétylurée.

Le brome a été dosé dans les viscères et le sang par la méthode de Denigès et Chelle (28), modifiée par Damiens (29) en vue de son application aux dosages de l'halogène dans les matières organiques; voici brièvement résumée la marche générale de la technique :

Un poids connu de viscères est desséché au B.-M. en présence de 0,30 de potasse caustique. On porte ensuite à l'étuve électrique à 105° pendant environ 3 jours, jusqu'à obtention de poids constant.

L'extrait sec est iinemeut broyé dans un mortier avec 5 fois son poids de nitrate de potassium et dix fois son poids de carbonate de sodium sec. On recouvre le tout d'une légère couche de carbonate de sodium dans un creuset d'argent.

On porte au four Méker, et on chauffe doucement : après un

(27) Tiffeneau et Ardely, Etude pharmacodynamique de la diéthylbromacétylurée, *Bull. Sc. pharm.*, 1921, p. 245.

(28) Denigès et Chelle, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 721-1010.

(29) Damiens, Sur le brome existant normalement dans les tissus, *Bull. Sc. pharm.*, janvier. 1921, p. 37.

dégagement assez abondant d'ammoniac et de produits goudronneux, la combustion se produit; on élève la température jusqu'au rouge naissant, on chauffe un quart d'heure, on éteint et on laisse refroidir.

La masse est alors dissoute directement dans le creuset avec 100 cc. d'eau, pour chaque 20 gr. de CO^3Na^2 employé. On décante dans un gobelet, on lave le creuset et on laisse déposer l'oxyde de fer pendant 24 heures.

On filtre. On neutralise exactement avec de l'acide nitrique. On acidule par 1 cc. de NO^3H.

On ajoute un très léger excès de nitrate d'argent. On porte à l'ébullition pendant 10 minutes, puis au B.-M. bouillant pendant 3 heures, on laisse refroidir à l'obscurité jusqu'au lendemain.

On filtre avec précaution sur un petit filtre sans plis de Schleicher, on lave soigneusement le précipité d'halogénure d'argent. On fait tomber le tout dans un petit gobelet avec 3 à 4 cc. d'H^2O. On ajoute 3 gouttes d'acide sulfurique puis un fragment de zinc. Après la réduction de l'argent, tous les halogènes sont à l'état d'acides.

On filtre soigneusement et les filtrats et les eaux de lavage réunis dans une fiole jaugée sont amenés à une dilution connue. A 100 cc. de cette solution étendue, on ajoute successivement :

HCl........................	$0^{cc},4$
SO^4H^2....................	2 cc.

On laisse refroidir pendant 20 minutes, puis on ajoute $0^{cc},3$ d'une solution de bichromate de potassium à 10 0/0, on laisse encore au repos pendant 10 minutes, puis on ajoute :

Réactif de Denigès et Chelle (fuchsine décolorée par SO^4H^2).	2 cc.
Chloroforme..	2

On agite vivement pendant 30 secondes et l'on abandonne au repos. Le chloroforme présente une teinte violette dont l'intensité variable avec la quantité de brome contenue dans la liqueur permet très facilement de faire un dosage colorimétrique avec une échelle étalon, préparée avec une solution de bromure de potassium.

La méthode, un peu longue, est excellente. Son extrême sensibilité (elle se prête au dosage de quantités de brome intermédiaires entre $0^{mgr},005$ et $0^{mgr},10$) nous a permis de faire des dosages sur le sérum et de doser le brome dans la substance grise, la substance blanche et le cervelet.

A. — *Bromural.*

Expérience I. — Chien de 10 kgs, reçoit par la sonde œsophagienne 3 gr. de bromural émulsionné très finement dans 50 gr. de julep gommeux.

Au bout de 15 minutes, l'animal jusque-là agité, se calme et a tendance à se coucher. Relevé, il titube, on prélève du sang de 30 m. en 30 m. Au bout de 75 minutes, l'animal a beaucoup de peine à se relever. Il ne tarde pas à s'endormir, mais est éveillé par un choc

ou un bruit un peu fort. Il est sacrifié au bout de 2 h. 1/2, par saignée à la carotide. Au moment de la mort, la piqûre du ventricule amène encore l'expulsion par la sonde carotidienne d'une certaine quantité de sang :

Sang total	610 gr.
Foie	245
Cerveau	62
Cervelet	8
Reins	53

Dosage du brome dans le sang (rapporté au litre).

	Brome en mgr.	Bromural en mgr.
Après 30 minutes	23	63,1
— 60 —	54	150,5
— 90 —	91	253
— 110 —	99	276

Dans le sang total de la saignée :

Après 150 minutes	105	292

Dosage du brome dans le cerveau. — On prélève un hémisphère pour le dosage du brome dans le cerveau total, on dissèque aussi bien que possible la substance grise cérébrale et les noyaux centraux de l'autre hémisphère. On obtient ainsi 8 gr. de substance grise à peu près pure.

On recueille plus facilement de la substance blanche parfaitement pure.

Le cervelet est analysé en entier.

Le dosage du brome a été pratiqué sur 5 gr. de substance pour les trois échantillons.

1° *Dosage effectué sur un échantillon du cerveau total (substance grise et substance blanche).*

Pour 100 gr.		Pour cerveau de 62 gr.	
31mgr,2 = 87 mgr. bromural		19mgr,40 bromural	54 mgr. bromural
29mgr,8 = 83mgr,2	—	18mgr,47 —	51 mgr. —

2° *Dosage effectué sur substance grise.*

Pour 100 gr.

En brome	En bromural
35mgr,4	98mgr,8
36mgr,3	101 mgr.

3° *Dosage effectué sur substance blanche.*

Pour 100 gr.

En brome	En bromural
28mgr,3	79mgr,8

4° *Dosage effectué sur le cervelet.*

Pour 100 gr.

En brome	En bromural
33 mgr.	$92^{mgr},7$
$34^{mgr},2$	$95^{mgr},1$

Expérience II. — Voulant nous rendre compte de la différence d'affinité entre la substance grise et la substance blanche d'une part, entre le cerveau et le cervelet d'autre part, nous avons pratiqué une expérience semblable à la précédente, mais en l'interrompant avant la production complète de sommeil, c'est-à-dire avant que la substance cérébrale ne soit noyée par l'hypnotique.

Un chien de $11^{kg},500$ reçoit $3^{gr},35$ de bromural par la sonde œsophagienne. Les phénomènes physiologiques sont les mêmes que précédemment, c'est-à-dire que après le premier 1/4 d'heure, l'animal présente une certaine incoordination motrice qui va en s'accentuant. Au bout de 45 m. l'animal est sacrifié par saignée à la carotide.

Cerveau	55 gr.
Sang	413 gr.
Cervelet	$11^{gr},5$

Les résultats ont été les suivants :

Cerveau total pour 100 gr.
$19^{mgr},1$ = 53 mgr. bromural

Substance grise pour 100 gr.
$25^{mgr},2$ = 81 mgr. bromural

Substance blanche pour 100 gr.
$11^{mgr},3$ = 31 mgr. bromural

Cervelet pour 100 gr.
$21^{mgr},4$ = $59^{mgr},9$ bromural

Sang prélevé au moment de la mort après 45 minutes
41 mgr. = 114 mgr. bromural

Cette expérience nous a prouvé deux faits :

1° La fixation élective de l'hypnotique sur la substance grise, tout au moins dans les premiers temps de l'imprégnation cérébrale. La quantité respective tendant à se rapprocher après un certain temps, comme le montre l'expérience I ;

2° L'imprégnation plus rapide du cervelet, due probablement à sa plus grande richesse en substance grise. Cette accumulation précoce du toxique sur le cervelet expliquerait la titubation et la perte rapide de l'équilibre

B. — *Uréide de l'acide α-bromo-iso-valérianique de synthèse.*

Expérience III. — Un chien de 7kg,300 reçoit par la sonde 2gr,20 d'uréide en suspension dans un julep gommeux.

La titubation n'apparaît qu'au bout de 30 minutes. Elle va en progressant comme dans l'expérience avec le bromural signalée plus haut, mais d'une façon nettement plus lente. (Plusieurs autres expériences, non suivies du sacrifice des animaux, pratiquées comparativement avec le bromural et l'uréide synthétique, nous ont toujours montré une différence sensible.) Au bout de 2 heures, l'animal se couche et s'assoupit d'un sommeil léger. On recommença l'expérience après 8 jours de repos, en laissant l'animal sur la table d'expériences pour pouvoir prélever du sang de 30 m. en 30 m.

L'animal est sacrifié par saignée après 2 h. 30 m.

Cerveau	51 gr.
Cervelet	11
Sang total	405
Foie	210
Reins	43

Dosage du brome dans le sang.

	Brome en mgr. 0/0	En uréide
Après 30 minutes	22	61,4
— 60 —	53	147
— 90 —	86	239
— 115 —	97	270

Dosage du brome dans le cerveau.

Pour 100 gr.	Cerveau de 51 gr.
29mgr,7 Br = 82mgr,8 uréide	15mgr,14 Br = 42mgr,22

Dosage dans le cervelet.

31mgr,1 Br = 87mgr,6 uréide

C. — *Uréide de l'acide β-bromo-iso-valérianique.*

Expérience IV. — Un chien de 9kg,200 reçoit 2gr,75 de l'uréide de l'acide β-bromo-iso-valérianique, suivant la même technique que précédemment. Au bout d'une 1/2 heure, aucune incoordination des mouvements, ni aucune somnolence. La titubation n'apparaît qu'au bout d'une heure, caractérisée par une légère parésie des pattes postérieures. Après 2 heures, cette titubation est seule manifeste, mais l'animal, peut-être un peu hébété, ne semble pas avoir tendance au sommeil. Il réagit à l'appel et ne se couche que très rarement. A noter cependant une accélération des mouvements respiratoires. Au bout de 3 heures, la parésie tend à diminuer. Elle a disparu au bout de 6 heures, sans que l'animal ait présenté la moindre tendance au sommeil.

Expérience V. — On recommence l'expérience avec un autre chien auquel on fait des prélèvements sanguins de 30 m. en 30 m. et que l'on sacrifie au bout de 2 h. 1/2.

Poids 8kg,500 Uréide ingérée 2,55

Dosage du brome dans le sang.

Au bout de 30 minutes.........	13 mgr.	= 33,5	uréide
— 60 —	35 —	= 98	—
— 90 —	42 —	= 117	—
— 120 —	53 —	= 139	—
— 150 —	54 —	= 150	—

Dosage du brome dans le cerveau (poids, 51 gr.).

Cerveau total pour 100 gr.		Cerveau de 51 gr.	
17mgr,8	50 mgr. uréide	8mgr,9 brome	25mgr,1 uréide

Substance grise pour 100 gr.
23 mgr. = 63 mgr. uréide

Substance blanche pour 100 gr.
11mgr,2 = 30 mgr. uréide

Cervelet pour 100 gr.
20mgr,2 = 55mgr,2

D. — *Uréide de l'acide α.β-dibromo-iso-valérianique.*

Expérience VI. — Un chien de 9kg,200 reçoit 2gr,80 de l'uréide de l'acide dibromo-iso-valérianique. Contrairement à ce que nous avons observé avec les animaux précédents, l'animal est pris de vomissements qui éliminent une certaine quantité de produits. L'animal au bout de 45 m. ne présente qu'une titubation très légère sans la moindre tendance au sommeil. Cette incertitude dans la démarche persiste à peu près 2 h. 1/2, puis cède peu à peu sans que l'animal ait dormi.

Expérience VII. — Chien de 10kg,300. Uréide ingérée 3,0/0. L'animal ne vomit pas.

Le protocole de l'expérience est le même que pour celle signalée précédemment. Prélèvement du sang de 30 m. en 30 m. Au bout de 2 h. 1/2 l'animal est sacrifié par saignée.

Dosage du brome dans le sang.

Au bout de 30 minutes.........	16 mgr.	= 30	uréide dibromée
— 60 —	43 —	= 81	—
— 90 —	73 —	= 146	—
— 120 —	82 —	= 155,8	—
— 150 —	83 —	= 166	—

Dosage du brome dans le cerveau (poids, 55 gr.).

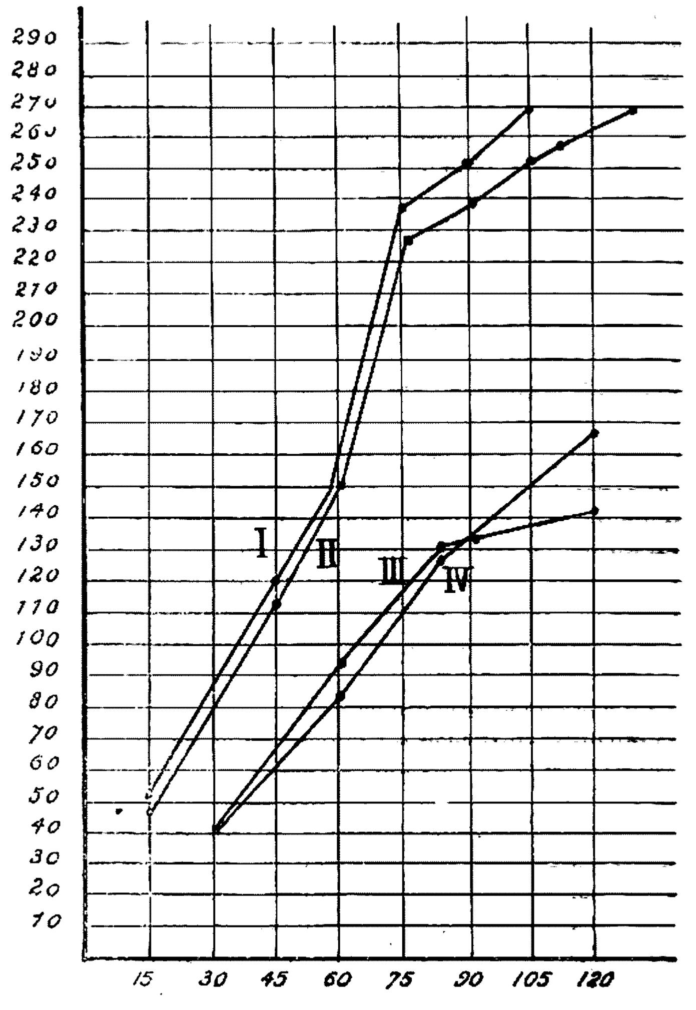
Cerveau total pour 100 gr.
22mgr,8 41mgr,5 uréide

Substance grise pour 100 gr.
26mgr,7 Br = 50 mgr. uréide

Substance blanche pour 100 gr.
18 mgr. Br = 33 mgr. uréide

Cervelet pour 100 gr.
26mgr,1 Br = 49mgr,8 uréide

Les courbes suivantes indiquent l'accumulation comparée des quatre uréides précédentes dans le sang.



CONCLUSIONS

Des expériences précédentes, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

I. — Il existe un parallélisme très net entre les coefficients de partage et les propriétés hypnotiques, ainsi que l'avait fait remarquer Overton. Nous trouvons dans les faits énoncés plus haut, une confirmation de l'assertion émise par Tiffeneau (30) que cette notion n'a de valeur que considérée dans une même série.

II. — Le bromural, mélange à proportions variables de l'uréide de l'acide iso-valérianique et de l'acide méthyléthylacétique est plus hypnotique que l'uréide préparée avec de l'acide iso-valérianique pur de synthèse.

III. — La migration du brome dans la molécule et en particulier le déplacement de α vers β diminue considérablement jusqu'à supprimer la fonction hypnotique. Parallèlement la solubilité dans l'eau diminue et le coefficient de partage s'abaisse.

IV. — L'accumulation du brome dans la molécule n'a pas d'action favorisante sur l'hypnose. Au contraire, rendant l'uréide moins soluble, elle diminue la propriété hypnotique, en même temps que le coefficient de partage.

V. — La position en α du brome ne semble donc pas conférer nécessairement la fonction hypnotique. Celle-ci comme l'ont démontré Tiffeneau et Ardely, dans l'étude des uréides des acides supérieurs est fonction de la solubilité de l'uréide. Solubilité qui lui est conférée par la chaîne de l'acide. Si l'addition de brome diminue la solubilité le pouvoir hypnotique disparaît.

Il est cependant nécessaire, pour confirmer ces notions, de voir si elles s'étendent aux uréides des acides valérianiques plus ou moins ramifiées. Il est donc indispensable d'étudier systématiquement les uréides des acides linéaires et ramifiés, de l'acide valérianique normal, de l'acide méthyléthylacétique, et de l'acide triméthylacétique.

C'est cette étude que nous nous proposons de poursuivre ultérieurement.

Travail du laboratoire de Chimie.
de la Faculté de Médecine de Lyon.

N° 160. — Dosage titrimétrique du cérium ; par M. Gustave AUTIÉ.

(5.7.1927.)

La méthode gravimétrique, basée sur l'insolubilité de l'oxalate de cérium et sa transformation en oxyde cérique CeO^2 par calcination, n'étant applicable que dans le cas d'un composé du cérium exempt d'autres terres rares, on conçoit que, dès la fin

(30) TIFFENEAU, *loc. cit.*

du siècle dernier, les chimistes aient cherché des procédés volumétriques de détermination du cérium, dans ses composés à l'état pur, ou en présence des terres cériques.

Les différentes méthodes proposées utilisent le changement de valence des sels de cérium, qu'il est facile d'amener de l'état céreux Ce^{III} à l'état cérique Ce^{IV}, et vice-versa. Ces méthodes ayant soulevé toutefois maintes critiques, quant à la précision des dosages, il nous a semblé utile de les reprendre, afin de nous rendre compte si ce mouvement des valences a lieu en totalité ou en partie suivant les conditions dans lesquelles on se place.

Pour la commodité de notre exposé, nous avons été amenés à classer les méthodes en 5 groupes :

1) Passage de l'état céreux à l'état cérique en solution acide.

2) Oxydation au permanganate.

3) Oxydation en solution alcaline.

4) Oxydation par calcination à l'air.

5) Passage à l'état percérique, puis retour à l'état céreux par intermédiaire de l'état cérique.

Dans chacun de ces groupes, après étude critique, nous nous sommes efforcés de dégager la méthode susceptible de donner les meilleurs résultats, en y apportant les améliorations qne nous avons jugées utiles.

I. — Oxydation en milieu acide.

Méthode de M. A. Job (1).

C'est la plus ancienne en date.

Principe. PbO^2 en solution nitrique concentrée transforme à froid les sels céreux incolores, en sels cériques jaunes, qui sont ramenés à l'état céreux par l'eau oxygénée. La réduction est totale au moment de la décoloration; celle-ci étant difficile à saisir, on peut ajouter un léger excès d'eau oxygénée, qu'on dose en retour au permanganate.

Facteurs de la réaction : nature et degré d'acidité de la solution concentration en cérium ; excès ou non de bioxyde de plomb.

Résultats expérimentaux. — I. Emploi d'une solution de nitrate céreux, renfermant 0.0595 gr. CeO^2 en 25 cc. (précipitation en oxalate, puis calcination).

a) *Influence de l'acidité.*

Prise d'essai	$\frac{\text{Vol. } NO^3H}{\text{Vol. liqueur}}$	Vol. H^2O^2 employé cc	Vol. H^2O^2 théorique cc	Ce dosé 0/0
25 cc....	2	17	19,95	87
25.......	3	18,1	19,95	92
5.......	8	9,45	9,95	95
5.......	16 (NO^3H 40° B)	9,85	9,95	99
5.......	16 —	9,80	9,95	98,5
5.......	25 —	9,75	9,95	98

(1) *C. R.*, 1899, t. 128, p. 101.

La précision croît sensiblement quand l'acidité augmente.

En effet, tandis que l'acide azotique concentré est sans action, à froid, sur le bioxyde de plomb : en présence d'un sel céreux, jouant un rôle catalytique, l'attaque du bioxyde a lieu, le sel céreux passant à l'état cérique. On a donc intérêt à employer un acide aussi concentré que possible (acide à 40°B) et des prises d'essai de 5 cc. de liqueur seulement ; toutefois, les erreurs de lecture de volumes deviennent alors sensibles, et dans les meilleurs cas, on n'a pu dépasser la précision de 0.01, les résultats étant du reste inconstants.

b) *Influence de la concentration.*

De ce qui précède, il résulte que les solutions diluées se dosent mal, l'oxydation étant incomplète. Nous l'avons vérifié ainsi :

Teneur en CeO^2 (en 25 cc.)	Vol. H^2O^2 employé	Vol. H^2O^2 théorique	Ce oxydé 0/0
gr	cc	cc	
0,448	63,5	66,5	96,5
0,238	31,2	33,37	93.5
0,0595	6,05	6,65	90,5

c) *Influence d'un excès de PbO^2.*

Par suite de son état très divisé, le bioxyde de plomb passe facilement à travers les filtres : or, il décompose H^2O^2 par catalyse double, ce qui fait employer plus d'eau oxygénée qu'il n'est nécessaire. De plus, le nitrate de plomb qui prend naissance, peut réduire en partie le nitrate cérique ; un excès de PbO^2 est donc à éviter, sinon une double filtration est nécessaire pour l'éliminer totalement, ce qui entraîne toujours des pertes en cérium. Les expériences nous ont donné :

Conditions de l'essai	Vol. H^2O^2 employé	Vol. théorique	Ce dosé 0/0
	cc	cc	
PbO^2 en excès ; 1 filtrat..	24,85	26,65	96,8
— ; 2 filtrat..	25,95	26,65	97,8
15 gr. PbO^2 ; 1 filtrat...	26,75	26,65	erreur p. excès : $\frac{1}{200}$
10 — ; 1 filtrat...	26,15	26,65	98

II. Emploi d'une solution de sulfate céreux renfermant 0,2385 gr. CeO^2 en 25 cc. (Gravimétrie de l'oxalate).

En nous plaçant dans les conditions optimum de forte acidulation et de PbO^2 sans excès, nous avons obtenu les résultats suivants, pour des prises d'essai de 5 cc. :

Vol. H^2O^2 employé	Vol. H^2O^2 théorique	Ce oxydé 0/0
cc	cc	
16,40	16,85	97,4
15,95	16,85	95,7
16,55	16,85	98,2

Ces résultats sont inférieurs à ceux qui sont obtenus avec la solution de nitrate, le sulfate de plomb qui prend naissance empêchant un bon contact entre la solution céreuse et PbO^2.

Ainsi, l'oxydation des solutions céreuses par $PbO^2 + NO^3H$, n'est totale qu'en solution aussi concentrée en acide que possible. Par contre, la réduction des sels cériques à l'état céreux par l'eau oxygénée est quantitative : on pourrait donc doser des solutions cériques en comparant le volume d'eau oxygénée nécessaire pour les réduire, avec celui correspondant à une solution cérique type de titre connu.

Modification de von Knorre (2).

Von Knorre propose de substituer le sulfate ferreux à l'eau oxygénée, comme réducteur, et SO^4Fe étant mis en excès, de doser cet excès en retour au permanganate.

Résultats expérimentaux. — Emploi d'une solution de nitrate céreux renfermant 0,2985 gr. CeO^2 en 25 cc. (Calcination en CeO^2). En se plaçant dans les conditions optimum précédemment indiquées, nous avons obtenu :

Vol. SO^4Fe employé	Vol. SO^4Fe théorique	Ce dosé 0/0
cc	cc	
33,7	38,75	87,1
33,65	38,75	86,0

Ces faibles résultats montrent que la réduction de Ce^{IV} en Ce^{III} par SO^4Fe n'est pas totale. En traitant un sel céreux (nitrate) par un sel ferrique, nous avons constaté un début d'oxydation, car l'eau oxygénée provoquait ensuite une atténuation très sensible de la coloration de la liqueur : la réaction $Ce^{IV} + Fe^{II} \rightarrow Ce^{III} + Fe^{III}$ est donc reversible et limitée. De plus, l'acide azotique concentré oxyde une proportion notable de sulfate ferreux.

Ces causes d'erreur s'ajoutant à celles qui ont déjà été mises en évidence dans la méthode de Job, nous n'avons pu retenir ce procédé comme un mode de dosage précis du cérium.

Méthode de Von Knorre.

Principe. — Dans le même article, von Knorre préconise l'emploi du persulfate de potassium ou d'ammonium, comme oxydant, à chaud : l'eau oxygénée servant toujours de réducteur. On emploie un excès d'H^2O^2 qu'on dose en retour au permanganate.

Mode opératoire : facteurs de la réaction. — Emploi de solutions de nitrate ou de sulfate céreux, les chlorures se dosant mal par cette méthode.

Pour éviter la formation de composé cérique basique insoluble, très difficilement réduit par l'eau oxygénée, la solution céreuse doit

(2) *D. ch. G.*, 1900 t. 33, p. 1924.

être faiblement acidulée, sinon en solution sulfurique, le persulfate se décompose suivant la réaction :

$$S^2O^8K^2 + SO^4H^2 + 2H^2O \longrightarrow SO^4K^2 + 2SO^4H^2 + H^2O^2$$

ce qui empêcherait une oxydation totale du sel céreux.

Nous avons mis en évidence cette formation d'eau oxygénée par la réaction spécifique au TiO^2, ainsi que par la décoloration du permanganate.

En nous plaçant dans les conditions requises par v. Knorre, puis en faisant varier l'état et la nature de la solution céreuse, nous avons obtenu :

Résultats expérimentaux. — Emploi d'une solution de sulfate céreux renfermant 0,1896 gr. CeO^2 en 25 cc.

Conditions des essais	Vol. H^2O^2 employé cc	Vol. H^2O^2 théorique cc	Ce dosé 0/0
Sol. fortement acide; pas de ppté.....	18,7	19,87	94,6
Sol. neutre à la phtaléine; ppté jaune..	17,2	19,87	86,5
Conditions optimum; pas de ppté.....	19,75	19,87	99,2
Sol. faiblement acide; ppté jaune	19,25	19,87	96,8
Sol. basique à la phtaléine; ppté jaune.	18,3	19,87	93,7
Conditions opt. léger louche jaune	19,55	19,87	98,3
Conditions optimum; léger ppté jaune.	19,45	19,87	97,9

Ainsi même, dans les conditions les meilleures, il est impossible de s'affranchir totalement de la formation du précipité jaune qui vient fausser les résultats.

Pour déterminer sa nature, nous en avons préparé une quantité notable en opérant en solution ammoniacale et en employant $S^2O^8Am^2$ au lieu de $S^2O^8K^2$. Après filtration et lavage, nous avons constaté par $(NO^3)^2Ba$ qu'il ne renfermait pas d'ions (SO^4); il est donc constitué par un hydrate cérique, probablement mélangé à CeO^2 anhydre. Cela expliquerait qu'il ne se dissout que partiellement dans l'acide chlorhydrique en dégageant du chlore; avec l'acide sulfurique concentré, il se fait une vive effervescence et l'on perçoit une odeur d'ozone; la liqueur jaune qui prend naissance se décolore rapidement. L'oxygène actif de O^3 joue sans doute le même rôle que celui de H^2O^2 et réduit le sulfate cérique formé à l'état céreux, ce qui expliquerait les faibles pourcentages de cérium dosé, lorsqu'il y avait formation du précipité.

Toutefois ce précipité s'est parfaitement dissous dans l'acide azotique, en donnant une solution limpide de nitrate cérique, ce qui nous a amenés à modifier comme suit la méthode de Knorre :

Nous opérons en liqueur franchement basique, comme le recommandaient Bielz et Pieper (3), dont le procédé ne diffère que par ce détail de celui de von Knorre.

Le précipité cérique qui prend naissance, après destruction com-

(3) *Zeitschr. anorg. Chem.*, 1924, t. 134, p. 13.

plète du persulfate à l'ébullition, est dissous dans NO^3H concentré, exempt de vapeurs nitreuses et nous dosons le nitrate cérique par H^2O^2. Les résultats furent alors les suivants :

Vol. H^2O^2 employé	Vol. H^2O^2 théorique	Ce dosé 0/0
cc	cc	
19,5	19,87	98,1
19,80	19,87	99,3
19,75	19,87	99,2
19,85	19,87	99,8
19,70	19,87	99,1

II. — En reprenant les mêmes essais avec une solution de nitrate céreux renfermant 0,2985 CeO^2 en 25 cc., j'ai obtenu :

Vol. H^2O^2 employé	Vol. H^2O^2 théorique	Ce dosé 0/0
cc	cc	
37,1	38,2	97,4
37,4	38,2	98,1
37,3	38,2	97,9
37,9	38,2	99,3
37,8	38,2	99,1

Ces résultats sont inférieurs aux précédents, car, en solution nitrique, une légère partie du persulfate se décompose en libérant H^2O^2, d'où erreurs par défaut.

Le persulfate doit être introduit eu solution, car, à l'état solide, la même décomposition peut se produire.

En résumé, avec la modification apportée, la méthode de Knorre au persulfate, me semble excellente pour le dosage cérium à l'état de sulfate céreux, les erreurs étant inférieures à 1/100.

Autre méthode de v. Knorre.

Principe. — L'oxydant employé est le bismuthate de sodium en solution nitrique, préconisé également par Waegner et Müller (1) : le réducteur est encore l'eau oxygénée. On opère à chaud, en employant un excès de bismuthate qu'on filtre sur Gooch.

Résultats expérimentaux.

Conditions des essais	H^2O^2 employé	H^2O^2 théorique	Ce oxydé 0/0
	cc	cc	
I. Solution de nitrate cereux..	73,05	74,3	98,3
— — ..	72,8	74,3	97,8
— — ..	72,9	74,3	97,9
— — ..	72,2	74,3	97,4
II. — — ..	12,8	13,6	95,6
— — ..	12,3	13,6	90,4
— — ..	12,1	13,6	89,1
— — ..	12,9	13,6	95,8

(1) *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 282.

L'oxydation est bien moins complète qu'avec le persulfate, l'introduction du peroxyde de bismuth produit une vive effervescence : il se peut, que dans sa décomposition prenne naissance un peu d'eau oxygénée qui réduit le sel cérique formé; de plus la filtration de l'excès de peroxyde entraîne des pertes de cérium, d'où la faiblesse des résultats.

On remarquera l'inconstance de ceux-ci, dûs à l'emploi de peroxydes d'origines différentes, et de pureté douteuse.

La précision des dosages atteignant rarement 98 0/0, cette méthode semble devoir être rejetée.

Méthode de Metzger (5).

Principe. — L'oxydant est encore le bismuthate de sodium, le réducteur étant le sel de Mohr (sulfate ferreux ammoniacal).

Mode opératoire. — On opère en solution sulfurique étendue ; l'adjonction d'une solution de sulfate d'ammonium à 2 0/0 empêche la précipitation d'un sel basique de bismuth. On met un excès de bismuthate, qu'on filtre ensuite sur Gooch.

Résultats expérimentaux. — Emploi d'une solution de sulfate céreux renfermant 0,1896 gr. CeO^2 en 25 cc.

Conditions des essais	Vol. sel Mohr employé	Vol. sel Mohr théorique	Ce dosé 0/0
	cc	cc	
Conditions optimum..........	19,5	19,87	98,2
— —	19,4	19,87	97,6
Sans emploi de SO^4Am^2......	19,35	19,87	97,3
H^2O^2 au lieu de sel Mohr..	19,55	19,87	98,3

On voit que les critiques, formulées à la suite de la méthode de Job contre l'emploi d'uu sel ferreux comme réducteur, sont parfaitement applicables ici. L'emploi d'eau oxygénée est préférable; néanmoins, dans les meilleurs cas, l'erreur est voisine de 2 0/0 : l'oxydation n'est donc jamais totale et la méthode ne donne que des résultats approximatifs.

II. Oxydation au permanganate.

A. *Oxydation en solution acide.*

Principe. — En solution acide, à chaud, MnO^4K fait passer les sels céreux à l'état cérique.

(5) *Journ. Am. Soc.*, 1910, t. 32, p. 642.

Méthode de Barbieri (6).

Le virage n'étant pas perceptible facilement, une goutte en excès de permanganate modifiant à peine la teinte jaune orangée des sels cériques, Barbieri décolore ces derniers en ajoutant de l'acide phosphorique qui donne un complexe blanc grisâtre.

Résultats expérimentaux. — Malgré les précautions prises, les dosages ont été très douteux, la décoloration du permanganate, tant que l'oxydation du cérium n'est pas achevée, n'étant pas instantanée. De plus, après réaction totale, au contact de l'acide phosphorique, le permanganate se décolore et il nous a été impossible de saisir le point exact du virage.

Méthode par électrotitrimétrie.

Il nous a semblé qu'une façon commode d'observer la fin de la réaction était de noter la variation brusque de force électromotrice d'une pile, dont le liquide électrolytique serait la solution céreuse à doser, les électrodes étant l'une en platine, l'autre au calomel. L'appareil de mesure était un potentiomètre à cadran, auquel, pour accroître la précision, nous avons adjoint un électromètre capillaire sensible à 0,5 millivolt.

Malheureusement, à chaud, les potentiels ne se maintiennent pas pendant la durée d'une mesure, ce qui nous a obligés de renoncer à cette méthode.

B. *Oxydation en milieu alcalin.*

Méthode de Meyer Schweitzer (7).

Principe. — En solution alcaline, le permanganate fait passer l'hydrate céreux à l'état cérique. L'hydrate céreux s'oxydant déjà en solution, on verse la solution céreuse dans une quantité connue de permanganate, jusqu'à décoloration : en présence d'un excès d'oxydant, l'autoxydation de Ce^{III} est évitée.

La réaction peut se formuler ainsi :

$$3Ce^2O^3 + 2MnO^4K + H^2O \longrightarrow 6CeO^2 + 2KOH + 2MnO^2$$

Facteurs de la réaction : La nature de l'alcali introduit. La température.

Résultats expérimentaux. — Emploi d'une solution de sulfate

(6) *Atti ac. Linc.*, 1926, p. 37.
(7) *Zeitschr. anorg.*, 1907, t. 54, p. 104.

céreux renfermant 0,3082 gr. CeO^2 en 25 cc. Le permanganate étant décinormal.

Conditions des essais (nature de l'alcali)	Vol. MnO^4K employé cc	Vol. MnO^4K théorique cc	Ce dosé 0/0
Soude à froid	10,2	10,78	95,4
Soude à chaud	10,05	10,78	93,5
Oxyde de zinc à froid	10,5	10,78	97,0
Oxyde de zinc à chaud	10,65	10,78	98,9
Magnésie à froid	10,75	10,78	99,6
Magnésie à chaud	10,7	10,78	99,1

Avec la soude le virage n'est pas net; il en est de même pour l'oxyde de zinc à froid. Par contre, à chaud, vers 60-70°, les résultats avec ZnO et MgO sont très satisfaisants, et cette méthode semble devoir lutter avec avantage contre celle de Knorre au persulfate.

Remarque. — Nous avons vérifié l'autoxydation de l'hydrate céreux, en faisant passer un courant d'air à travers le précipité; le dosage ne nous fournit que 64 0/0 du cérium présent.

III. Oxydation en milieu alcalin.

Méthode de Sterba-Boehm Matula (8).

Principe. — L'oxydant étant le persulfate d'ammonium en solution ammoniacale le réducteur est l'iodure de potassium en excès. On dose l'iode libéré au thiosulfate 0,05 normal.

Mode opératoire. Facteur de la réaction. Résultats expérimentaux. — En opérant sur un sel de cérium pur (sulfate céreux) il nous a été impossible de dissoudre en totalité dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde cérique qui prend naissance, d'où la faiblesse des résultats trouvés. Par contre, en diluant le cérium dans une autre terre rare, nous avons considérablement amélioré les résultats qui furent les suivants :

Conditions des essais	Cérium dosé 0/0
Sans diluant	97,3
Emploi de l'alumine	98,1
— de terres yttriques	98,6
— —	99,2

Nous n'avons pu avoir à notre disposition de terres cériques exemptes de cérium, qui donnent comme diluant de meilleurs résultats, les auteurs affirmant avoir atteint la précision de 5/1000. Cette méthode, qui convient parfaitement pour l'analyse d'une terre cérique, ne nous paraît pas applicable au dosage d'un sel de cérium pur, qui est le but de notre recherche.

(8) *Rech. tr. ch. Pays-Bas*, 1925, t. 44, p. 401.

Méthode Browning et Palmer (9).

Principe. — L'oxydant est le ferricyanure de potassium en solution potassique. La réaction peut s'écrire :

$$2FeCy^6K^3 + Ce^2O^3 + 2KOH \rightarrow 2FeCy^6K^4 + H^2O + 2CeO^2$$

Après filtration et lavage, on titre le ferrocyanure formé en solution acide au permanganate. On a $5FeCy^6K^4 + MnO^4K + 4SO^4H^2 \rightarrow 5FeCy^6K^4 + 3SO^3K^2 + SO^4Mn + 4H^2O$.

Par suite de son instabilité, le ferricyanure doit être titré à l'iode au moment de s'en servir.

Résultats expérimentaux. — Emploi d'une solution de sulfate céreux renfermant 0,3082 gr. CeO^2 en 25 cc. Permanganate décinormal.

Vol. MnO^4K employé	Vol. MnO^4K théorique	Ce dosé 0/0
cc	cc	
10,6	10,78	98,6
10,725	10,78	99,3
10,7	10,78	99,1

Les erreurs inférieures à 1/100 sont dues à l'adsorption du ferro par le précipité d'hydrate cérique. Néanmoins cette méthode me paraît donner une précision suffisante pour être employée, le titre de ferricyanure devant, bien entendu, être rigoureusement contrôlé.

Méthode de Tomicèk (10).

Principe. — C'est l'application de la méthode potentiométrique à la réaction précédente. On utilise les appareils décrits précédemment. Les précipités sont évités par emploi de CO^3K^2 concentré, dans lequel les sels céreux sont solubles en donnant des carbonates complexes. On évite l'action de l'air par une atmosphère de CO^2. Le ferricyanure est 0,25 normal.

Résultats expérimentaux. — Pour une solution de sulfate céreux à 0,3082 gr. Ce O^2 en 25 cc. nous avons obtenu :

Vol. $FeCy^6K^3$ employé	Vol. $FeCy^6K^3$ théorique	Ce oxydé 0/0
cc	cc	
42,7	43,12	99,2
42,85	43,12	99,6
42,45	43,12	98,9
42,825	43,12	99,5

(9) *Zeitschr. anorg.*, 1908, t. 59, p. 71.
(10) *Rech. Tr. ch. Pays Bas*, 1924, t. 43, p. 775; 1924, t. 44, p. 410.

Cette méthode exige une installation délicate et coûteuse, et des mesures assez longues; par contre, elle nous a donné les meilleurs résultats, ce qui justifie son emploi.

IV. Oxydation par calcination a l'air.

Méthode de M. L. Séquart (inédite).

Principe. — Par calcination à l'air, les sels céreux passent intégralement à l'état cérique CeO^2, qu'on ramène à l'état céreux, après dissolution par le sel de Mohr.

Mode opératoire. — L'auteur traite CeO^2 par un excès connu de sel de Mohr en solution sulfurique concentrée, et dose l'excès de réducteur au permanganate, en ayant soin de refroidir énergiquement pour éviter que le permanganate n'oxyde le sel céreux avant le sel ferreux.

Résultats expérimentaux. — En opérant avec des terres cériques, l'auteur est parvenu à les solubiliser totalement dans SO^4H^2 additionné de sel de Mohr, cela nous a été impossible avec l'oxyde cérique pur, sauf après une longue ébullition; mais alors, même en atmosphère carbonique, il y a, comme nous l'avons vu, action réversible de Ce^{IV} sur Fe^{II}, ce qui nous a obligés de renoncer à cette méthode, qui donnerait cependant, dans des essais industriels, la précision de 1/50.

V. Oxydation a l'état percérique

(G. Autié).

Principe. — L'eau oxygénée en solution alcaline, amène les sels céreux à l'état percérique, instable, qu'on ramène facilement à l'état cérique par ébullition.

Mode opératoire. — Dans une solution de carbonate double de Ce et de K, ajoutons goutte à goutte de l'eau oxygénée; il se forme un précipité brun rouge, qui se redissout dans un excès de carbonate; on arrête l'opération quand il ne se fait plus de précipité: alors tout le sel céreux s'est transformé en composé percérique. Si on porte ensuite à faible ébullition, ce composé instable se détruit en donnant de l'hydrate cérique; cette décomposition est terminée quand la couleur est passée du brun rouge au jaune franc. Nous dissolvons alors l'hydrate cérique dans l'acide azotique et nous titrons à l'eau oxygénée.

Résultats expérimentaux. — Solution de sulfate céreux : à 0,3082 gr. CeO^2 en 25 cc.

Vol. H^2O^2 ajouté	Vol. H^2O^2 théorique	Ce dosé 0/0
cc.	cc.	
21,25	21,56	98,6
21,375	21,56	99,2
21,35	21,56	99,0

Remarque. — Malgré les bons résultats obtenus, nous n'osons recommander cette méthode, par suite de la difficulté de verser la quantité d'eau oxygénée juste nécessaire, le moindre excès réduisant une portion équivalente de l'hydrate cérique formé.

En résumé, les méthodes de dosage titrimétrique du cérium qui nous paraissent les plus digne de retenir notre attention sont : la méthode de Knorre, au persulfate en solution basique ; celle de Meyer et Schweitzer au permanganate ; enfin la méthode potentiométrique de Tomicêk.

(Travail exécuté à la Sorbonne, au Laboratoire d'Enseignement pratique de la Chimie, sous la direction de M. le professeur V. Auger.)

NOTES DE LABORATOIRE

Préparation de l'acide m-iodobenzoïque ; par E. CATTELAIN.

(15.8.1927.)

Aucun auteur ne semble avoir utilisé, pour la préparation de cet acide, la méthode découverte par Wachter (1) en 1893 et appliquée par cet auteur à l'obtention de l'acide *o*-iodobenzoïque, les traités même les plus récents (2), signalant uniquement dans ce but l'ancienne méthode de Grothe (1878) qui nécessite l'emploi d'acide azoteux. La méthode de Wachter, appliquée à la préparation de cet acide, nous a donné des résultats satisfaisants et permis l'obtention, après purification, l'acide *m*-iodobenzoïque rigoureusement pur. Elle est basée sur la *décomposition, par une solution sulfurique d'iodure de potassium, d'une solution d'acide m-diazobenzoïque obtenue en diazotant l'acide m-aminobenzoïque par un nitrite alcalin en présence d'acide sulfurique dilué :*

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\ (1)\\ NH^2\ \ (3)\end{cases} + NO^2H = C^6H^4\begin{cases}COOH\ \ (1)\\ N{=}NOH\ (3)\end{cases} + H^2O$$

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 1744-1745.
(2) *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4e édit., 1926, t. 9, p. 365.
(3) *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), 1878, t. **18**, p. 324-325.

$$C^6H^4\begin{cases}COOH\ (1)\\N=NOH\ (3)\end{cases} + HI = C^6H^4\begin{cases}COOH\ (1)\\I\ \ (3)\end{cases} + N^2 + H^2O$$

La technique que nous avons utilisée est la suivante:

15 gr. d'acide *m*-aminobenzoïque sont délayés dans 100 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0 (en volume) ; le magma pâteux obtenu est versé dans un ballon à fond rond de 500 cc. et refroidi intérieurement par addition d'environ 30 gr. de glace concassée ; on refroidit intérieurement à l'aide de glace pilée et l'on verse lentement, en agitant constamment, 10 gr. de nitrite de sodium dissous dans 15 cc. d'eau distillée ; la température est maintenue au cours de la diazotation au voisinage de 0° par addition d'environ 20 gr. de glace concassée. On filtre rapidement sur coton le liquide rouge foncé obtenu afin de le débarrasser des traces d'acide *m*-aminobenzoïque non attaqué ; on reçoit dans un ballon à fond rond de 500 cc. et l'on ajoute lentement une solution sulfurique d'iodure de potassium obtenue en faisant dissoudre 30 gr. de ce sel dans 100 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0 (en volume). Il se produit un dégagement rapide d'azote avec entraînement de vapeurs d'iode ; on chauffe au bain-marie bouillant pendant une demi-heure et on laisse au repos pendant 12 heures. On recueille sur un entonnoir de Buchner le produit chargé d'iode qu'on délaie ensuite dans un mortier avec 50 cc. d'eau distillée ; la bouillie obtenue est alors additionnée de bisulfite de sodium en léger excès, puis le produit essoré à la trompe et lavé avec soin à l'eau distillée. On obtient dans ces conditions environ 16 gr. d'acide brut fortement coloré en brun. On le purifie par dissolutiou à chaud dans l'alcool à 50° et ébullition pendant une heure au bain-marie avec un excès de noir animal ; la solution bouillante filtrée est refroidie rapidement : elle laisse cristalliser l'acide *m*-iodobenzoïque incolore et très pur (186°,5).

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de M. le Professeur Bougault.)

Purification de l'acide o-iodobenzoïque ;
par E. CATTELAIN,

(15.8.1927.)

L'acide *o*-iodobenzoïque $C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{I\ \ \ \ (2)}$ est ordinairement préparé dans les laboratoires à partir de l'acide *o*-aminobenzoïque en décomposant, suivant la méthode de Wachter (1), une solution d'acide *o*-diazobenzoïque par une solution sulfurique d'iodure alcalin. L'acide obtenu fond à 162° (chiffre donné par tous les auteurs) ; il est toujours coloré en jaune chamois et cette coloration ne peut être

(1) *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 1744-1745.
(2) *Chem. Soc.*, 1904, t. 85, p. 1272.

éliminée par cristallisations répétées dans l'eau bouillante. La technique indiquée par Cohen et Raper en 1914 permet d'obtenir, à partir du produit coloré, l'acide présentant le même point de fusion (162°) mais incolore. Elle consiste à transformer l'acide o-iodobenzoïque en *o*-iodobenzoate d'éthyle, à distiller l'éther-sel sous pression réduite (Eb_{23} = 163-165°), à saponifier le distillat au moyen de la potasse alcoolique et à précipiter l'acide *o*-iodobenzoïque devenu incolore par addition d'acide chlorhydrique dilué à la solution aqueuse d'*o*-iodobenzoate de potassium. Le procédé suivant, plus simple et plus rapide, permet d'obtenir l'acide *o*-iodobenzoïque en cristaux incolores fondant à 162°

L'acide de couleur jaune chamois obtenu suivant la méthode de Wachter est dissous à saturation dans l'alcool à 50° à la température de l'ébullition; la solution est additionnée de noir animal en excès et maintenue à l'ébullition au bain-marie pendant une heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; le liquide bouillant est filtré puis *refroidi rapidement* sous un courant d'eau froide en agitant constamment. L'acide *o*-iodobenzoïque, presque incolore, est essoré sur une plaque de Buchner; après dessiccation, il est dissous à nouveau à saturation dans l'alcool à 50° à la température de l'ébullition et la solution obtenue refroidie de suite comme précédemment sous un courant d'eau froide avec agitation constante; l'acide est essoré puis desséché à l'étuve à 100°; il est incolore et fond à 162°.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de M. le Prof. Bougault.)

RÉCENTS PROGRÈS DANS LES MATIÈRES COLORANTES

Conférence faite devant la Société chimique de France, le 24 juin 1927.

Par M. H. E. FIERZ,
Professeur à l'École Polytechnique de Zurich.

L'industrie des matières colorantes s'est tellement développée jusqu'à nos jours qu'on peut se demander si, à l'avenir, nous aurons encore de grandes découvertes et des surprises comme dans le passé. Toutes les possibilités semblent épuisées et toutes les méthodes stabilisées. Dans quelle direction se dirigeront donc les efforts futurs des chimistes?

Les récents progrès dans les matières colorantes nous donneront une indication sur les mesures à prendre pour l'avenir.

Tous les progrès, dans ce domaine, peuvent être attribués :

1. A l'intuition du génie;
2. Au hasard qu'il faut reconnaître et utiliser;
3. Aux recherches systématiques marquées par de longues séries d'expériences parfois stériles et toujours pénibles.

J'ose dire que parmi les 2000 brevets publiés depuis 1921, nous pouvons reconnaître beaucoup de travail systématique, autant de résultats dus au hasard et, quelquefois, un peu de génie. Je laisse à l'auditoire le soin de juger dans quelle catégorie il veut placer les diverses manifestations de l'activité dans les matières colorantes.

J'ai choisi les exemples sous un point de vue pratique, sans tâcher d'être complet, me bornant aux cas les plus remarquables parmi les produits intermédiaires et les colorants.

Intermédiaires.

Les nombreux corps que fournit le goudron de houille n'ont guère doué de nouveaux composés qui aient été utilisés pour la synthèse des colorants. Le *carbazol* reste le dernier des éléments qui soient entrés dans le domaine du chimiste.

Il est vrai que l'acénaphtène (I) semble susciter un peu plus

$CH^2—CH^2$

(I) (II)

d'intérêt, à cause de plusieurs synthèses réalisées dans les colorants à cuve (1). Le *pérylène* (II), d'autre part, joue un rôle encore plus incertain, bien que sur ce produit, on ait publié plusieurs brevets et comptes rendus dans les revues scientifiques. En France la question a été spécialement étudiée par la « Compagnie Nationale des Matières Colorantes » (Établissements Kuhlmann) (2). En Allemagne, on s'en est occupé également (3). Mais, même si les nombreuses découvertes nous donnaient des colorants intéressants (ce qu'il n'est pas encore possible de juger), les colorants dérivés du pérylène seront fabriqués en partant d'autres matières premières, comme par exemple de l'acide naphtalique qui est toujours formé en abondance dans la fabrication de l'acénaphtènequinone (2) :

$CO—CO$

$CH^2—CH^2$

CO^2H CO^2H

La Société pour l'Industrie Chimique, à Bâle, propose de transformer l'acide naphtalique en son dérivé naphtholique ayant la formule :

CO^2H CO^2H

8 1

3 —OH

(1) Brevet suisse 10[illegible]

(2) Brevets français [illegible]7271, 560749, 560750, 560751, 560752, 56[illegible], [illegible] 571738, 571739, 572247, 577952, 577953, 578758, 578757, 58[illegible], 591270, [illegible] 591273, 592272, [illegible], [illegible], 611077

(3) Brevets allemands 38[illegible], [illegible], 3[illegible]619, 391825, 3[illegible], [illegible]

et d'employer ce corps pour la fabrication des colorants azoïques. Les dérivés sont surtout proposés pour des colorants dans l'impression avec des sels de chrome (4) (5) :

On peut encore constater que le béta-méthyl-indol :

C-CH^3
CH
NH

qui se trouve dans les fractions basiques du goudron, est offert par la « Gesellschaft für Teerverwertung » à un prix raisonnable, et que ce corps est utilisé dans la synthèse de l'astraphloxine FF de König-Bayer (voir sous les colorants, page 1561).

* * *

Les procédés de transformation des corps simples en produits intermédiaires proprement dits sont nombreux et je veux en choisir quelques-uns pour montrer les tendances qui dirigent les inventeurs. C'est toujours le prix de revient qui est le facteur dominant des brevets; quelques exceptions ne peuvent pas changer cette règle.

Le *benzaldéhyde* peut être fabriqué avec un rendement de 90 0/0 en faisant passer de l'oxyde de carbone (CO) dans une suspension de chlorure d'aluminium dans le benzène (6). Cette méthode me semble bien intéressante et nous rappelle que, même aux Etats-Unis, on a commencé à faire des recherches sérieuses sur les produits intermédiaires.

Le *phénol* a aussi été étudié en France, en Angleterre et aux Etats-Unis. On a trouvé qu'il est possible de fabriquer l'acide benzènesulfonique par transformation du benzène en phase gazeuse à 150–160°, et la Compagnie de la Bakelite en fabrique des quantités considérables d'après ces indications qui donnent un produit pur et bon marché. L'avantage de ce procédé consiste particulièrement en ce qu'il n'est pas nécessaire de chauler la masse de sulfonation parce que l'acide sulfurique est transformé avec un rendement de 95 0/0 en acide benzènesulfonique. Il se forme 2 0/0 de sulfone (7).

Dans la fabrication de l'*aniline* on peut aussi remarquer la tendance à simplifier le procédé bien connu inventé en France par les deux chimistes Brimmeyr et Béchamp.

Il est vrai que le vieux procédé qui se sert de la fonte pour la réduction du nitrobenzène, donne des résultats excellents, mais

(4) (5) Brevet français 589566. Brevet allemand 446930.

(6) Voir « Annual report of the progress of applied, chemistry », 1925 (*Correferat de Perfum Reporter*).

(7) Brevet américain 1210725, *Corref. J. Ind. Chem. Eng.*, 1924, t. 16, p. 1066, par Killeffer, qui donne quelques détails techniques.

l'emploi du fer nécessite toujours un broyage coûteux du métal et d'autre part, il faut se débarrasser de l'oxyde de fer (8).

Les nouvelles méthodes se basent sur la fameuse réaction de Sabatier et Senderens, mais on propose d'employer, au lieu de nickel, le fer et les gaz de gazogènes ($CO + H^2$). Les rendements sont excellents et il me semble possible que la méthode catalytique remplace un jour le vieux procédé (9).

A propos de la catalyse, je ne veux pas oublier deux méthodes élégantes qui sont utilisées avec beaucoup de succès dans les usines de Bonelli, à Cesano-Maderno, près de Milan. Elles ont été inventées par le regretté professeur Poma et son assistant, le Dr Pellegrini.

La *benzidine* ou plutôt l'*hydrazobenzène* se forme quantitativement par mélange de nitrobenzène avec l'amalgame de sodium tel qu'il est obtenu dans la cellule de Kestuer-Kellner (cellule de chlorure de sodium-mercure.) Le nitrobenzène est, d'après les indications du brevet (10), réduit quantitativement et les seuls produits sont le chlore, la soude caustique très pure et l'hydrazobenzène qui, par des réactions connues, est transformée en benzidine. Cette méthode simple et remarquable est sans doute la plus avantageuse qui existe aujourd'hui. Les mêmes inventenrs ont aussi élaboré un procédé pour réduire la nitronaphtaline avec le nickel comme catalyseur et l'hydrogène. Les rendements atteignent 90 0/0 de la théorie. Les recherches concernant la réduction de l'acide 1.3.6.8-nitrotrisulfonique de la naphtaline ne sont pas encore terminées mais il se peut qu'elles soient aussi couronnées de succès.

Les méthodes modernes de la catalyse nous ont également donné quelques bons résultats dans le domaine de l'oxydation. L'*acide phtalique* a été fabriqué par oxydation de la naphtaline avec l'acide sulfurique (méthode de Sapper (11), ou avec l'acide chromique (méthode de la Société pour l'Industrie Chimique, à Bâle). C'est à Wohl, de Dantzig, que nous devons une méthode qui nous fournit un produit très pur, par oxydation de la naphtaline avec l'oxyde de vanadium et l'air à 520°. Le rendement est de 84 0/0 de la théorie dans le procédé technique (12).

Wohl a trouvé plus tard que l'anthracène peut être aussi transformé par la même méthode (13) en anthraquinone et j'apprends que la « Badische » vient d'installer une petite usine pour la fabrication d'après la nouvelle méthode. D'autre part, on me signale, de première source, que les Usines Chimiques de Worms ont perfectionné leur procédé catalytique pour l'anthraquinone. Ce procédé consiste dans l'oxydation de l'anthracène dans l'acide acétique avec de l'air et un peu d'acide nitreux. On peut utiliser un anthracène à

(8) Voir la proposition de l'I. G. Farbenindustrie A. G. pour produire un oxyde de fer de bonne qualité pour un colorant à huile par une réduction avec plus de $FeCl^3$. Demande de Brevet C. 8228 du [illegible]

(9) Demandes de brevets allemands. B. 112274, 112275 (1927).

(10) Brevet allemand 410180.

(11) Brevet allemand 91202 B. A. S. F., *Friedl*, t. 4, p. 164

(12) Brevet allemand 379822 Wohl 20.6.1916, *Friedl.*, t. 14, p. [illegible]

(13) Brevets allemands 347610 et 349089 (*Friedl.*, 1916, t. 14, p. [illegible]

70 0/0 seulement, les nitrocarbazols restent en solution et le rendement est quantitatif (14). Reste à voir lequel de ces procédés l'emportera. La fabrication de l'acide phtalique, et de l'anthraquinone par cet intermédiaire est surtout appliquée aux Etats-Unis et en France, et il n'est pas encore possible de juger si la fabrication de l'anthraquinone sera plus intéressante par l'anthracène ou par la naphtaline (acide phtalique), beaucoup de choses dépendant d'un acide phtalique bon marché. La dénaturation de l'alcool, bien importante en Amérique, s'effectue avec l'éther diéthylphtalique et les succédanés pour parfums utilisés dans la savonnerie contiennent souvent le même corps (15). En plus la méthyl-anthraquinone (béta) est fabriquée aussi par la méthode de Heller (16).

Parmi les intermédiaires qui se sont très bien introduits dans l'industrie, il faut mentionner les différentes marques des naphtols A S de Griesheim :

2 —OH
3 —CO-NH—

Ces composés sont déjà nombreux et donnent des nuances d'une solidité extraordinaire. Ils font concurrence aux colorants diazotables. Quelques-uns de ces dérivés sont des arylides de l'esther acéto-acétique :

CH^3-CO-CH^2-CO-NH— — —NH......
CH^3 CH^3

par ex. anilide de l'ortho-tolidine (= naphtol AS-G).

Les arylides de ce type sont aussi employés pour les *jaunes néolane*. Les sels stabilisés qui sont recommandés par l'I. G. sont des dérivés de plusieurs sels diazoïques.

Ils ne sont pas aussi inoffensifs qu'on veut nous le faire croire et les ravages qu'ils ont fait dans ma collection montrent qu'il ne faut pas croire tout ce qu'on raconte (17).

La Société pour l'Industrie Chimique, à Bâle, a fait breveter quelques dérivés de la naphtaline pour les colorants « Néolane ». Ce sont des sulfamides de la formule générale :

NH^2SO^2 OH
8 1

(14) *Chem. Fabr. Worms*, C. 35355 (8.9.1924; publié 14.4.1927).
(15) Voir Schimmel, Leipzig, *D. ch. G.*, pour 1926.
(16) Heller et Schultze, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 3627.
(17) Bowe et Levin, *Soc. of. Dyers and Colourists*, 1924, p. 219 et Fierz, *Künstliche Organische Farbstoffe*, Berlin 1926, Springer.

Elles sont faciles à obtenir et je crois que quelques-uns des bleus néoiane sont des dérivés de cette sulfamide (18).

On voudra sans doute bien m'excuser si je parle un moment des recherches que j'ai faites sur la sulfonation de la naphtaline et de l'authraquinone. Les anciens rapports sur ce sujet sont peu nombreux et beaucoup de choses qu'on trouve dans les livres scientifiques sont contradictoires et, par conséquent, peu exactes. Avec quelques assistants j'ai taché d'élucider un peu cette question obscure. Les recherches que j'ai effectuées avec Schmid, Hasler. Edelmann (non encore publiées), Gonset (*id.*), Moore, Krebser et Anderau, sont les premières tentatives dans cet ordre d'idées. Nous avons éclairci la question des proportions des isomères qui sont formés dans des conditions différentes et nous avons pu démontrer que la règle d'Armstrong et Wynne est toujours exacte, contrairement à d'autres communications (19). La règle de ces chimistes anglais dit que, dans le système naphtaline-acide sulfurique, les groupes sulfo n'entrent jamais en position 1.2 (ortho), ni 1.4 (para), ni 1.8 (péri) (20).

La proportion des différents isomères peut changer à cause de l'influence de l'eau et des sels de fer dans le mélange de sulfonation (J. L. Held, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, t. **49**, p. 844-846).

Les thiazols, dérivés de *p*-toluidine, ont été étudiés depuis longtemps et il y a seulement deux années qu'on a appris à préparer par la synthèse de A. W. Hofmann des corps analogues. Cette synthèse est assez simple et consiste dans la condensation des aminothiophénols avec des chlorures de benzoyle :

COCl | NH² SH + NO² → N C S NO²

Il est possible (21) de fabriquer beaucoup de colorants tout à fait semblables aux primuline, érica, jaune naphthamine et thioflavine T, en partant de ces nouveaux intermédiaires. Les *o*-aminothiophénols sont produits ou par la synthèse de Richard Herz (voir sous thioindigo), ou par la simple réduction de l'*o*.o-dinitrodiphé-

(18) Brevet allemand 407003, *Friedl.*, t. **34**, p. 478. Brevet allemand 411384.

(19) Brevet allemand 79054, *Friedl.*, t. **4**, p. 589, Bayer.

(20) Fierz-Schmid, Fierz-Hasler, Fierz-Andérau (anthraquinone), Fierz-Krebser (anthraquinone alpha-sulfo) Moore, Edelmann, *Helv. Chim Acta*, t. **2** et suivants, et Dissertations-Zurich 1920-1927. Voir aussi la publication de Held où il est montré que sous certaines conditions, on obtient 42 0/0 de l'acide naphtalinedisulfo-2.6. M. le professeur A. Wahl me dit que lui aussi a obtenu jusqu'à 26 0/0 de eet acide.

(21). R. Anschütz et G. Schültz, *D. ch. G.*, 1925, p. 64. — Taylor, Roger et Allen C. Z., *Bl.*, 1926, t. **11**, p. 2066. — Fierz et Hauser, non encore publié. — Hoke, *Soc. Dyers and Colourists*, 1925, p. 223.

nylsulfure qui se forme d'après les équations suivantes :

$$2\left[C_6H_4\begin{matrix}-NO^2\\-Cl\end{matrix}\right] + Na^2S^2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}-NO^2\\-S\end{matrix}\text{———}\begin{matrix}NO^2-\\S-\end{matrix}C_6H_4$$

$$\xrightarrow{\text{réduction}} C_6H_4\begin{matrix}-NH^2\\-SH\end{matrix}$$

La réaction est souvent quantitative et les colorants qu'on obtient sont différents dans leurs propriétés qui dépendent de la position du groupe amido. Les dérivés para sont beaucoup plus rouges et sont des colorants pour coton. Les autres (ortho et méta) sont plus jaunes et sont des colorants pour laine. Les échantillons montrent la grande influence de la position du chromophore. (Voir Anschütz, *loc. cit.*).

Il me sera peut-être permis de parler ici des recherches que j'ai faites avec MM. Meuly, Wanner et Dinner sur l'influence du groupe *sulfo* sur la nuance des colorants azoïques. Après l'étude de simples colorants mono- et diazoïques (plus de 200 marques) nous avons préparé les colorants du type benzolumière (22), ce type, découvert

$$A\text{–}N{=}N\text{–}B\text{–}N{=}N\text{–}C\text{–}N{=}N\text{–}D$$

par Bayer, est remarquable par sa solidité à la lumière et nous avons produit 80 exemples et étudié leur absorption dans le spectroscope. La loi qui dit que la nuance est virée vers le bleu par les groupes sulfoniques a été de nouveau confirmée d'une façon éclatante, et nous avons obtenu toute une série du bleu-rougeâtre au bleu-verdâtre, comme on voit dans les échantillons.

Les cartons montrent les types FFB, 2 Gl, 4 Gl, 8 Gl et d'autres qui jouent un rôle important dans la teinture du coton. Les groupes benzéniques diminuent la solidité à la lumière et le bleu naphtogène, qui contient quatre groupes naphtaliniques, est certainement le plus résistant mais non pas le plus brillant de la série.

Parlons maintenant un peu des colorants les plus récents. Le plus grand groupe parmi les matières colorantes, celui des colorants azoïques, n'offre que des points de détail. Les colorants connus sous le nom de naphtol A. S., etc., sont toujours les plus intéressants et leur solidité sur coton est excellente.

On a complété cette série de telle manière qu'il est maintenant possible d'obtenir toutes les nuances du jaune jusqu'au bleu. C'est toujours le même arrangement :

$$C_{10}H_5\begin{matrix}-N^2-y\\-OH\\-CO\text{–}x\end{matrix}$$

(22) Brevet allemand 121867; *Friedl.*, t. 6, p. 949 et d'autres.

Ces colorants monoazoïques ne sont pas aussi solides que le rouge alizarine classique.

Les sels complexes des colorants azoïques chromatables, pour teinture de la laine, découverts par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, ont été complétés d'une manière étonnante. Ces combinaisons, dont une partie est tout à fait nouvelle, sont d'un très bon unisson, et les teinturiers s'en servent de plus en plus. Les brevets sont nombreux (voir Friedlaender, vol. XIII, XIV et XV). Les colorants nommés *Néolane* nous ont en même temps donné des nuances plus claires que celles qui étaient obtenues par la vieille méthode du chromatage subséquent sur la fibre. Le rose néolane est certainement beaucoup plus vif que le rouge Eriochrome B de Sandmeyer-Hagenbach.

Les autres colorants azoïques n'offrent pas d'intérêt particulier. Une grande partie des colorants de l'I. G. a été rebaptisée et, certainement, le jaune Sirius fait plus d'impression que le simple jaune naphtamine NN.

Les colorants azine du type bleu solide pour laine BL et du type indocyanine BF :

N
—NH— —NH—
N SO^3H
X = Cl, OH, etc.

Bleu solide pour laine BL

C^2H^5
(?) SO^3H—
N
N— —NH—
CH^2
N
CH^3
N
C^2H^5
X
?
SO^3H

Indocyanine BF

ont été sous-estimés pendant longtemps. Ils sont d'une solidité remarquable et arrivent à la hauteur des colorants du type alizarine saphirol B. On a trouvé que des groupes sulfo en position ortho du chromophore augmentent la solidité à tous les égards (23).

(23) Demande de brevet A. G. F. A. 38940 et 39033; *Friedl.*, t. 14, p. 773-774. Et. Geigy, brevet anglais 265986.

Malheureusement, tous ces colorants ont le même désavantage, c'est-à-dire qu'à la lumière artificielle ils virent du bleu clair à une nuance rougeâtre et terne. En mélangeant un bleu rougeâtre avec un bleu verdâtre on peut assez bien corriger ce défaut, et ce petit expédient, découvert par Bayer à Leverkusen, vaut autant que la découverte des colorants eux-mêmes. Il n'a pas été pris de brevet à ce sujet.

Je regrette de devoir omettre de parler des petits progrès dans les colorants nitro, les thiazones des oxazines et même les acridines qui ont donné de si beaux résultats dans la chimicothérapie. Mais je me console en songeant que M. Fourneau nous a donné son magnifique rapport publié dans les comptes rendus de la sixième Conférence internationale à Bucarest (1925). On y trouvera tout ce qui est nécessaire sur les acridines en rapport avec la pharmacologie, et je vais passer maintenant au groupe *indigo* qui a subi un changement profond et inattendu.

Il ne s'agit pas de l'indigo qui, depuis les recherches de Bayer et les travaux de la « Badische » et de « Hoechst », n'a guère changé. Sans doute la méthode de Mühlheim (24) qui, comme matières premières, emploie l'aniline, la formaldéhyde et l'acide prussique, semble se développer en dépit du procédé aniline-acide-chloracétique. Mais ce sont de vieux « rossignols » qui ne sont intéressants que pour le calcul et non point pour la science proprement dite.

C'est dans le groupe du *thioindigo de Friedlaender* qu'on remarque une activité spéciale et des découvertes fascinantes.

Richards Herz, de la maison Cassella à Mainkur (Francfort) a trouvé que, par l'action du chlorure de soufre sur des amines aromatiques qui ont une position ortho libre, on obtient facilement des ortho-aminothiophénols qu'on peut transformer en thioindigos d'une nuance magnifique et très solide. Les formules montrent le chemin qui nous mène au rose hydrone FF ou rose indanthrène, qui, avec leurs analogues, ont eu beaucoup de succès. Il est vrai que Schirmacher (25) a déjà trouvé à Hoechst les mêmes colorants, mais les rendements n'étaient pas suffisants et les nuances pas aussi brillantes :

CH^3 — $NH^2(HCl)$ + S^2Cl^2 → CH^3, N, S—Cl, S, Cl → CH^3 — NH^2, —SH, Cl

+ SO^2 + Cl—CH^2—COOH → CH^3 — NH^2, —S—CH^2—COOH, Cl → CH^3 — C≡N, —S—CH^2—COOH, Cl

(24) Brevet allemand 120105 (1899; *Friedl.*, t. 6, p. 530).

(25) Brevets allemands 237680, 239094, 241910, 243047, et d'autres, *Friedl.*, brevets français, 397796, 386317.

Rose hydrone FF.

Voir les différents brevets dans le tome **14** de Friedlaender, pages 902, etc. (26).

Les colorants de Herz-Cassella sont des corps d'une constitution symétrique et il est étonnant que des colorants asymétriques donnent des nuances tout à fait différentes et en même temps d'une solidité extraordinaire. Les nouveaux types naphtindigo-benzindigo et anthraquinone-indigo-benz-indigo (et acénaphtène-indigo surpassent tous ces colorants d'une façon remarquable. Les bruns de Bayer et de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle ont été découverts en même temps; ce sont les premiers colorants de ce genre et ils remplissent une gamme notée depuis longtemps. Même le prix très élevé n'empêche pas leur emploi.

Deux exemples suffiront pour montrer les formules générales de ces « indigos mixtes ». L'un est le brun à la cuve, breveté par Bayer (27) :

Brun à la cuve (Bayer).

et l'autre le vert à la cuve, par la Société pour l'Industrie chimique à Bâle (28) :

Vert à la cuve (Sic B).

Les nuances varient de bleu, rouge, violet (vert dans le cas des colorants mixtes avec anthraquinone) au brun. Ce sont les plus solides de la série des indigos. Les « anthraquinones » sont déjà sur le marché sous le nom de vert Cibanone et les « indigos » sous le nom de brun Ciba (différentes marques). Le grand problème qui

(26) Brevet allemand 300640. Demande de brevet allemand 28016, etc.

(27) Brevets allemands 400630, 403053, 439290 (Ciba) et G. 59116 (1927

(28) Les brevets sont très nombreux et ne peuvent pas tous être notés. Il suffit de dire que parmi les brevets suisses, la Ciba en a plus de [illegible] Brevets allemands 425852, 431674. Brevets suisses 103217, 103974, 105[illegible] etc., etc.

consiste à trouver un colorant aussi vif que l'écarlate Ciba reste encore à résoudre.

Dans la série des indanthrènes, si fameux depuis l'époque de René Bohn, il y a à signaler plusieurs découvertes. Ou a trouvé que, par une simple purification des types employés depuis plus de 25 ans, on obtient des nuances d'une pureté très remarquable. C'est le bleu d'indanthrène brillant et le vert d'indanthrène brillant qui ont fait leur second début. On les obtient par une recristallisation des vieux bleu et vert d'indanthrène dans l'acide sulfurique (29).

Le produit le plus marquant de la série des indanthrènes est le vert jade caledon. On l'obtient par oxydation de la dibenzanthrone et en alcoylant les deux hydroxyles (30) :

H³C H³C O O CO CO

Vert Jade Calédon ?

C'est peut-être par l'oxydation avec l'acide nitrique ou le bioxyde de manganèse qu'on obtient une purilication comparable à la méthode que je viens d'effleurer à propos du vert indanthrène brillant.

Une série tout à fait nouvelle vient d'être trouvée par la Ciba, c'est-à-dire des dérivés du chlorure de cyanogène. Cette substance qu'on obtient facilement en faisant passer du chlore dans l'acide prussique, est capable de se combiner comme un chlorure d'un acide aliphatique ou aromatique.

Des dérivés de la formule générale suivante se forment avec des amines aromatiques et même avec des colorants azoïques qui contiennent un groupe amido libre :

N, Cl–C, C–Cl, N, N, C, Cl → N, z–C, C–x, C, y

$x =$ (NH–, CO, CO) ou (NH–) ou x-H²-y-N²-NH- etc.

(29) Brevet allemand 402641 (Vert) et demande de brevet B. 100072.
(30) Brevet anglais, 1920, 181304. Formule $C^{36}H^{20}O^{4}$.

x, *y*, *z* sont des radicaux identiques ou différents. Les colorants qui contiennent un, deux ou trois groupes α-aminoanthraquinoniques sont des colorants à la cuve jaune, orange, rouge, vert, etc. Il sont sur le marché sous les différents noms de colorants cibanones. Les alcoxyanthraquinones donnent des nuances plus rouges. Les dérivés contenant un reste d'un colorant azoïque sont aussi intéressants. Il sont connus entre autres sous les noms de vert chlorantine lumière B et bleu chlorantine lumière 8 GL (31).

Il me reste à aborder encore trois colorants qui me semblent assez intéressants. Le premier est un colorant dérivé du fameux alizarine saphirol B, de R.-E. Schmidt qui a trouvé que l'acide libre du saphirol de la formule :

OH, NH^3, CO, SO^3, SO^3, CO, NH^3, OH $\xrightarrow{CH^2O}$ OH, $NH-CH^3$, CO, SO^3H, SO^3H, CO, CH^3-NH, OH

est méthylé d'une façon élégante quand on chauffe cet acide très coloré avec le formaldéhyde. Il se forme le diméthylsaphirol (32) qui a une nuance bleu clair magnifique.

L'autre invention touche plutôt l'application, mais elle est néanmoins bien curieuse. Cassella-Kalischer ont trouvé qu'en attaquant l'oliveanthrène du brevet 247416 en présence du leucotrope ce corps n'est pas détruit, mais alcoylé et il se produit un bleu foncé très résistant nommé bleu foncé indanthrène G. B. E (Echantillon.) (33). Le vieux leucotrope bien connu est nommé indaphore.

La dernière des découvertes à examiner me semble aussi belle que les observations de Richard Herz-Cassella ou les néolanes de la Ciba. Ce sont des indolénines, trouvées par König de Dresde. Ces colorants sont formés par la réaction qui, dans la série des quinolines (cyanines) nous fournit des carbocyanines. König a trouvé que les bases qui sont formées par alcoylation du β-méthylindol sont, par l'action de l'ester orthoformique ou d'autres corps (dérivés de l'acroléine, dans l'anhydride acétique, transformées en colorants d'une nuance merveilleuse surpassant beaucoup la rhodamine 6G qui était toujours considérée comme hors de pair. Les formules de cette réaction remarquable sont les suivantes (34) :

(31) Brevet allemand 390201, 399485; *Friedl.*, t. **14**, p. 878-880. Colorants anthraquinones et 436179, colorants azoïques. (*Friedl.*, t. **15**.)

(32) Brevet allemand 448585.

(33) Brevet allemand 396401 et 247416; *Friedl.*, t. **10**, p. 416 et t. **14** p. 890. Exemple 4.

(34) *D. ch. G.*, 1924, König, vol. 57, p. 685, etc. Brevet allemand 410487 et 415534; *Friedl.*, t. **15**, p. 000.

NH, CH, C, CH^3 + CH^3I → CH^3, N-I, C-CH^3, C, CH^3 CH^3 + $HC(OC^2H^5)_3$ →

Astrafloxine FF

CH^3 N ; H H H ; C=C - C=C - C ; CH^3 I N ; C CH^3 CH^3 ; C CH^3 CH^3

Le β-méthylindol se trouve indiqué déjà dans les fractions basiques du goudron de houille.

C'est avec ce colorant que je veux terminer ma causerie. Je note encore que depuis quelque temps on mélange les matières colorantes en poudre avec des corps qui permettent de les mouiller beaucoup plus vite. Les combinaisons qu'on emploie à cet effet sont des produits de condensation de l'acide β-naphtalinesulfonique avec des alcools isopropylique, isobutylique et d'autres. Chose singulière, ces produits ont d'abord été brevetés comme insecticides et non pas comme produits pour la teinturerie (35).

* * *

Mon exposé, tout incomplet qu'il soit suffira sans doute quand même pour prouver que dans la chimie des matières colorantes il n'y a ni arrêt, ni relâche. Les inventions se suivent sans cesse. La plupart d'entre elles tombent dans l'oubli, mais des changements, minutieux peut-être à première vue, sont si nombreux que d'ici dix ou vingt années, l'aspect de notre industrie aura complètement changé.

(35) Brevet allemand 407249; *Friedl.*, t. 15, p. 000.

NOTICE

SUR

GIACOMO CIAMICIAN

Par René FABRE

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Le chimiste italien Giacomo Ciamician, Sénateur du Royaum d'Italie, professeur à l'Université de Bologne, est mort le 2 jan vier 1922. A cette époque, le professeur Haller, lié d'une étroi amitié avec le professeur italien, s'était proposé d'écrire pour l *Bulletin de la Société chimique de France* une notice sur cet émine savant.

Malheureusement, quelque temps après, Albin Haller dispara sait à son tour, sans avoir pu rendre un dernier hommage à son ami.

Le Conseil de la Société chimique n'a pas voulu que la pens de son ancien Président ne fût point réalisée; c'est la raison de pages que voici; elles essaient de montrer l'intérêt considérab des travaux de Ciamician en Chimie organique et en Chim biologique.

Giacomo Luigi Ciamician est né à Trieste, le 25 août 1857, d'u famille d'origine arménienne. Il fit ses premières études dans s ville natale, où le professeur Augusto Vierthaler l'initia à la Chim

A l'Université de Vienne qu'il fréquenta ensuite, il fut l'élè de Barth et de Weidel. Après s'être adonné aux Sciences naturell il s'orienta, en effet, définitivement vers la Chimie, mais il es certain qu'il ne put réaliser avec succès ses belles expériences d Chimie végétale que grâce aux connaissances approfondies qu avait acquises en Botanique, lorsqu'il était jeune étudiant.

Il soutint avec succès les épreuves du Doctorat, à l'Université d Giessen, en 1880, et vint alors à Rome, attiré par la renommée d Stanislas Cannizzaro, qui le choisit comme assistant, à l'Institu de Chimie générale de l'Université de Rome. Il demeura sept anné dans le laboratoire de cet illustre Maître; c'est pendant cet période qu'il poursuivit ses belles recherches, commencées à Vienne, sur le pyrrol et ses composés, et qu'il obtint les brillan résultats assurant sa réputation dans tous les milieux scientifiqu

En 1887, il fut nommé professeur de Chimie générale à l'Unive

sité de Padoue, et, en 1889, il postula et obtint la chaire correspondante de l'Université de Bologne. C'est là qu'il enseigna jusqu'à ses derniers jours, professant avec un égal succès la Chimie générale et inorganique, ainsi que la Chimie organique et biologique.

Non seulement Ciamician fut un homme de laboratoire d'une habileté consommée et un travailleur infatigable, mais il fut également un professeur de premier ordre, qui, ayant la passion de l'enseignement, sut communiquer à ses élèves son amour pour les Sciences physiques et chimiques. Il fit d'ailleurs, en 1908, devant la Société chimique de France, un exposé fort écouté de ses travaux de Photochimie, qui permit aux auditeurs d'apprécier le talent du conférencier ainsi que l'originalité et l'intérêt de ses recherches.

Giacomo Ciamician laisse une œuvre importante, et s'il lit la plupart de ses publications dans les périodiques italiens, il honora souvent notre *Bulletin* de mémoires dont la clarté ne laissait pas d'être fort remarquée.

Les travaux de Ciamician se rattachent surtout à la Physique, à la Chimie organique, à la Photochimie et à la Chimie végétale; ils furent poursuivis sans relâche de 1877 à 1922, et ne furent interrompus que par la mort prématurée de l'illustre chimiste.

C'est au début de sa carrière scientifique que Ciamician s'intéressa à la spectroscopie; il fit l'étude comparée du spectre des éléments homologues appartenant au même groupe dans le système périodique. Ses recherches dans cet ordre d'idées sont celles d'un précurseur, car on voit maintenant tout le prix qu'il est possible d'attribuer aux techniques spectrographiques aussi bien en Chimie théorique que dans de nombreuses applications analytiques.

Les travaux qui furent consacrés par Ciamician à la Chimie organique se rattachent surtout à la chimie du pyrrol et de ses dérivés, dont on connaît les rapports si étroits avec la chlorophylle et l'hématine, et que l'on retrouve dans le noyau de nombreux alcaloïdes; ses recherches dans ce domaine furent poursuivies surtout de 1880 à 1888, et sont relatées en près de 80 mémoires; la monographie qu'il publia en 1888 sur « Le pyrrol et ses dérivés » fut couronnée par l'Academia dei Lincei. En 1904, il exposa les résultats généraux qu'il avait obtenus dans une revue magistrale aux *Berichte* de la Société chimique allemande. C'est au cours de ces recherches, que Ciamician prépara le tétra-iodopyrrol ou iodol, qui constitue un succédané intéressant de l'iodoforme.

Ciamician s'adonna pendant dix années, de 1889 à 1899, à l'étude d'huiles essentielles de nombreuses plantes : persil, céleri, anis, sassafras, girofle, etc...; on connaît, en particulier, ses travaux sur les transformations du safrol et de l'eugénol en leurs isomères, réactions si importantes dans l'industrie de l'héliotropine et de la vanilline.

Ses recherches sur les actions photochimiques firent l'objet de plus de 50 notes publiées de 1900 à 1915, et constituent une partie très importante et très originale de l'œuvre de ce savant. On connaît l'essor considérable de la Photochimie depuis cet époque, et, en particulier, les travaux de Daniel Berthelot, notre éminent

collègue récemment disparu, sont présents à toutes les mémoires.

Dès 1886, à Rome, Ciamician avait signalé l'action de la lumière sur le nitrobenzène en solution alcoolique, mais il ne reprit la question et ne l'étudia d'une façon systématique qu'en 1900. Le 6 juin 1908, il exposait dans une conférence devant la Société Chimique de France, ses travaux sur la Photochimie.

Il avait été conduit à cette étude par la pensée qu'en biologie, il est indispensable de reproduire, sans l'aide d'agents étrangers au monde vivant, par les seuls moyens dont dispose la Nature, toutes les substances qui composent les êtres organisés, et surtout les plantes. L'examen des moyens dont se servent les organismes dans les actions chimiques présente naturellement de grandes difficultés, et l'on conçoit que si, maintenant, la voie tracée par Ciamician est suivie par de nombreux biologistes, les progrès réalisés sont encore bien lents.

A côté des enzymes qui sont les principaux catalyseurs du monde organique, il convient de signaler et d'étudier les radiations lumineuses visibles ou invisibles, dont l'influence sur les processus vitaux est d'une importance capitale. Ciamician avait surtout en vue les phénomènes s'accomplissant dans les plantes vertes pour lesquelles la lumière constitue la source de l'énergie; il voulut réaliser, de même que dans les plantes, la transformation de l'énergie rayonnante en énergie chimique.

Les travaux qu'il poursuivit dans ce domaine furent effectués avec l'aide de Paolo Silber, qui fut, pendant la plus grande partie de la carrière scientifique de Ciamician, un collaborateur précieux par son dévouement et sa grande habileté expérimentale.

Les phénomènes d'oxydo-réduction, dont on connaît l'importance en Biologie, peuvent être reproduits sous l'influence des radiations lumineuses, en faisant agir celles-ci sur des couples de substances convenablement choisies, dont l'une s'oxyde aux dépens de l'autre, laquelle subit une transformation en sens contraire. Cela se produit dans certains cas par simple transposition d'hydrogène, par exemple, en faisant réagir les alcools sur des substances possédant un groupe carbonyle : quinones, cétones, aldéhydes. La quinone est ainsi transformée en quinhydrone et hydroquinone, sous l'action de l'alcool qui s'oxyde en aldéhyde, si l'on opère à la lumière, dans des conditions expérimentales déterminées. Les alcools polyatomiques agissent de même, en se transformant en matières sucrées identiques aux sucres naturels : c'est le cas, par exemple, de la mannite qui conduit au *d*-mannose.

Les dérivés nitrés aromatiques sont réduits, par un processus identique, en présence d'alcools et d'aldéhydes, et Ciamician étudia en particulier, l'action de l'aldéhyde benzoïque sur le nitrobenzène.

Les phénomènes d'autoxydation, de polymérisation et de condensation peuvent être observés sous l'influence de la lumière. De même, on peut constater des hydrolyses, l'ouverture de chaînes fermées; c'est le cas de l'o-méthyl-cyclohexanone qui se transforme dans la proportion de 25 0/0 en acide œnanthylique normal et en aldéhyde heptylénique. La menthone, la dihydrocarvone subissent des altérations phothochimiques similaires, et les expériences de

l'action de la lumière sur les substances odorantes sont d'une importance évidente dans la théorie du parfum des fleurs.

Ciamician étudia aussi les condensations de l'acide cyanhydrique avec les aldéhydes et les cétones, pensant réaliser la synthèse des acides aminés des végétaux, problème dont la résolution intéresse tant les biologistes.

En collaboration avec Ciro Ravenna, professeur de Chimie agricole à Pise, Ciamician s'occupa de la question de l'origine et de la transformation des composés chimiques dans les plantes. Considérant l'organisme végétal comme un véritable laboratoire, il essaya de réaliser des synthèses par injections de multiples produits. Parmi les expériences les plus démonstratives, nous citerons la synthèse de la salicine qui fut réalisée par injection de saligénine à des plants de maïs, espèce qui ne renferme pas traces de ce glucoside à l'état normal.

Cette question devait naturellement conduire ce savant à déterminer le rôle des alcaloïdes dans les plantes. Pour Ciamician, ces composés ne semblent pas être des produits résiduaires du métabolisme des végétaux. Ceux-ci, au lieu de les éliminer, les modifient et les rendent plus résistants, et il semble que les alcaloïdes soient destinés à des fonctions bien déterminées et constituent de véritables hormones végétales.

Le fait que les alcaloïdes affluent vers les parties lésées des plantes soumises au pincement. par exemple, peut être interprété comme un moyen par lequel celles-ci cherchent à rétablir, grâce au secours des alcaloïdes, l'équilibre fonctionnel troublé par la lésion.

D'autre part, dans le haricot, la fonction chlorophyllienne est exaltée par injection de caféine ou de théobromine ; on observe une surproduction d'amidon, ce qui n'autorise pas non plus à considérer les alcaloïdes comme de simples substances de déchet.

Si certaines des conclusions de Ciamician ne sont pas eu complète harmonie avec celles de divers physiologistes — tels que Clautriau ou Pictet — qui ont étudié ce problème, il n'en reste pas moins que ses recherches apportent une contribution fort importante à la connaissance du sort des alcaloïdes daus les plantes, question de Biologie végétale particulièrement captivante.

Dans un dernier article, publié en 1923, au *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, Ciamician concluait de la relation de ses travaux que « les plantes font une chimie correspondante à celle que nous pratiquons dans nos laboratoires; elles le font avec des moyens infiniment plus simples, mais avec des intentions semblables. Comme leur organisme n'est pas aussi différencié que celui des animaux, elles suppléent à cela par un chimisme plus perfectionné ».

Ciamician qui enseignait entre autres matières la Chimie minérale à Bologne, ne se désintéressa jamais des plus récents problèmes qui furent posés dans cette branche de la science.

Il étudia la dissociation électrolytique, les solutions solides et, dans un mémoire publié en 1918, relatif à « la nature de l'affinité chimique et la valence des atomes », il développa ses vues sur la

structure intime de l'atome, en parfait accord avec les théories actuelles.

Ce rapide exposé fait apparaître la grande importance et l'étendue de l'œuvre de Giacomo Ciamician. Celui-ci se plaisait à exposer ses travaux ou les problèmes les plus actuels de la Chimie en des conférences particulièrement brillantes aussi bien en Italie, qu'en France, en Allemagne, en Autriche et aux Etats-Unis, et, dans tous ces pays, il avait acquis l'estime du monde savant. Il était lié d'amitié profonde avec Albin Haller, Emile Fischer et Henry E. Armstrong.

Il faisait partie de toutes les Sociétés Savantes italiennes et de nombreuses Sociétés étrangères à son pays. Il était en particulier membre associé étranger de l'Académie des Sciences, et membre d'honneur de la Société chimique de France.

Parmi les nombreuses distinctions honorifiques qui lui avaient été attribuées au cours de sa carrière, il attachait une valeur toute spéciale à la Légion d'honneur qui lui fut décernée par le Gouvernement français; il comptait, en effet, parmi les amis les plus fidèles que la France eut en Italie.

Au Sénat italien, où il siégeait depuis 1910, s'il se désintéressait des questions purement politiques, il donnait un avis toujours écouté dans la discussion des problèmes de l'Instruction publique ou de l'Industrie chimique. Il rendit les plus grands services à sa Patrie et aux Alliés aux cours de la guerre, et il eut le bonheur de voir sa ville natale, Trieste, redevenir italienne.

La mort a mis brutalement un terme à l'activité si grande de Giacomo Ciamician, au moment où celui-ci était en droit de prévoir de brillants résultats à ses travaux; mais l'oubli ne se fera pas sur son œuvre, et sa figure demeurera toujours celle d'un grand Savant qui a su honorer la Science à laquelle il a consacré toute sa vie.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Réunion du 27 octobre 1927.

Le 27 octobre 1927, après les fêtes du Centenaire de Marcelin Berthelot, le président de la Société Chimique de France, a réuni, dans un déjeuner intime, au Cercle de la Renaissance, les délégués des nations étrangères et un certain nombre de chimistes français.

Les toasts suivants ont été prononcés :

par M. Georges Urbain,
Président de la Société Chimique de France.

Messieurs les Délégués étrangers,
Mes chers Collègues,

Mon intention n'est pas de vous faire un discours. Vous en avez beaucoup entendu, et ce serait, sans doute, abuser de votre complaisance de vous en imposer un de plus.

Je désire seulement en quelques mots vous remercier, Messieurs nos hôtes étrangers, de vous être rendus à notre Invitation et d'avoir amicalement accepté d'assister à ce banquet qu'ont été heureux de vous offrir vos collègues français ici présents.

L'initiative de cette réunion a été prise alors que les fêtes du Centenaire battaient leur plein. Elle a le caractère spontané d'une improvisation. Elle en a les avantages et aussi les défauts. Nous n'avons pas voulu que vous quittiez la France sous la seule impression des cérémonies officielles, mais sous celle d'une réunion intime dont le caractère dépasse celui de la simple courtoisie.

Nous ne pouvions songer à recevoir ici tous les délégués étrangers. Nous avons fait de notre mieux. Nous sommes ici entre savants de chimie pure ; et c'est là ce qui donne à notre réunion son véritable caractère.

Nous n'avons pu inviter que ceux des savants étrangers dont nous avons pu connaître les adresses durant leur séjour à Paris. Cette omission m'est pénible. Elle n'a pas été voulue et je la regrette profondément.

Tous nos invités ne sont pas ici. Les uns ont dû partir pour leur pays soit hier, soit ce matin. D'autres ayant reçu des invitations ailleurs ont dû faire honneur à leurs premiers engagements.

Les savants français sont ici en petit nombre. C'est d'une part que le nombre des savants français qui s'occupent de chimie pure est effectivement restreint. Naturellement ceux d'entre eux qui habitent la province ne peuvent être très nombreux. D'autre part, certains ont été retenus par leurs obligations professionnelles. Les fêtes ont coïncidé avec la reprise des occupations universitaires.

J'ai eu pour ma part 156 copies d'examen à corriger, et beaucoup sont plus mal partagés que moi.

Messieurs,

Il y a bien longtemps qu'il n'y avait eu dans le monde une manifestation scientifique réunissant, dans un même lieu et dans une même pensée généreuse, des chimistes de tous les pays. Le centenaire de Marcelin Berthelot a réalisé ce prodige.

La France avait adressé des invitations à toutes les nations. Toutes ont répondu à son appel — toutes sans exception — et nous autres français, en sommes profondément touchés. Aussi bien, les savants qui, dans le monde, forment une élite, se doivent de donner l'exemple de la pacification des esprits.

La communion des peuples dans un même sentiment de solidarité scientifique est un phénomène nouveau dont il convient de souligner l'importance.

Je ne puis mieux faire que de rappeler ici la partie du généreux discours qu'a prononcé, il y a trois jours, le Ministre Herriot, où il y a fait clairement allusion.

Il a dit, en effet, que le progrès n'est possible que par le concours des hommes et des Nations; que la réconciliation est nécessaire à un meilleur avenir de l'humanité, et que les fêtes du Centenaire de Marcelin Berthelot sont à ce sujet d'une importance qui ne peut échapper à personne.

Messieurs, je connais personnellement et suffisamment Édouard Herriot pour affirmer qu'il a prononcé ces paroles dans la sincérité de son cœur. Il a exprimé le sentiment de la majorité des français.

Il serait superflu de commenter de telles paroles. Nous pouvons désormais envisager avec sérénité et confiance l'avenir des relations scientifiques internationales.

Messieurs, je lève mon verre en l'honneur de tous les savants étrangers qui nous ont fait l'honneur et l'amitié de participer à nos fêtes du Centenaire de Marcelin Berthelot et de la future Maison de la Chimie.

par M. le Professeur HABER, au nom de la délégation allemande

Messieurs,

Permettez que je dise quelques mots au nom de la délégation allemande. Je n'oserais pas, le premier après le Président, prendre la parole devant ce cercle international des collègues si nous n'étions pas dans une situation particulière. Car il y a un très long temps que les chimistes allemands n'ont eu l'honneur et le plaisir d'être les hôtes des collègues français.

Vous nous avez fait une réception splendide. Nous remercions chaleureusement. Les membres de la délégation allemande qui ont été obligés de repartir déjà ce matin, rappelés par les devoirs inéluctables de l'enseignement, ont regretté sincèrement et profondément de ne pouvoir assister à ce déjeuner.

Nous regardons ce jour-ci non seulement comme la fin aimable d'une digne célébration d'un collègue français immortel, mais nous regardons de plus ce jour comme le recommencement d'une collaboration nouvelle dans le domaine auquel Berthelot a dévoué sa vie glorieuse. Nous avons le plaisir de recevoir de temps en temps, en Allemagne, la visite de collègues étrangers. Nous serions heureux de faire aussi à nos collègues français les honneurs de notre pays.

A la Société Chimique de France !

par M. le Professeur Wegscheider, au nom de la délégation autrichienne.

Les chimistes autrichiens se réjouissent d'avoir pu prendre part aux fêtes en l'honneur du grand Berthelot. Leur sens universel a été parfaitement apprécié en Autriche : Berthelot était d'ailleurs membre d'honneur de l'Académie des Sciences de Vienne. Berthelot était non seulement un chimiste illustre, mais encore un haut esprit encyclopédique. Nous espérons que les fêtes qui viennent d'avoir lieu auront fait faire un très grand et important progrès à la collaboration amicale des savants de tous les pays. Je bois à la prospérité des savants français, qui ont pris l'initiative de ce rapprochement (Traduction de P. Urbain.)

par M. le Professeur Cohen, président de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée.

Messieurs,

Mon ami M. Urbain vient de nous dire qu'il ne faut pas faire de longs discours. Je m'y soumets. D'ailleurs il serait inutile pour moi, comme Président de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée, de faire ici l'éloge de l'hospitalité française si généralement connue. Permettez-moi seulement de vous dire que, quand je viens à Paris j'ai une sorte d'abonnement à cette table, à droite ou à gauche du Président.

Je vais vous faire une proposition : c'est d'envoyer un télégramme à un chimiste français vénéré par le monde entier, à A. J. Le Bel. En voici le texte :

« Les chimistes de toutes les parties du monde, réunis par les chimistes de France à un déjeuner intime, vous adressent l'expression de leur amitié sincère ainsi que celle de leur profond respect. »

Les paroles ci-dessus ont été répétées en allemand et en anglais par M. le Professeur Cohen.

par M. Tistchenko, de la délégation russe.

Messieurs,

C'est pour la première fois depuis la guerre et la révolution, qu'il est donné aux Chimistes de l'Union des Républiques Soviétiques

Socialistes, de se trouver au milieu de leurs collègues de tous les pays.

C'est la commémoration du grand Marcelin Berthelot qui a fourni l'occasion de cette rencontre dont nous nous félicitons.

Vous n'ignorez pas, Messieurs, que notre pays et nous-mêmes, avons traversé des temps particulièrement difficiles ; nous nous rappellerons toujours les témoignages de solidarité qui nous ont été prodigués alors par nos collègues de l'étranger. C'est pourquoi, au nom des Chimistes de l'Union des Soviets, j'exprime notre gratitude et notre reconnaissance à nos collègues d'Allemagne, d'Angleterre, des Etats-Unis, de France, de Pologne, de Suède, de Tchécoslovaquie, à tous ceux enfin qui nous ont aidés aux jours d'épreuves. Nous avons aujourd'hui la certitude que ces pénibles jours ne reviendront plus, nos laboratoires agrandis travaillent avec un succès croissant ; nous avons autour de nous de nombreux élèves ; notre société physico-chimique russe ne fait que s'accroître. Nous avons donc plus que jamais besoin d'une liaison scientifique étroite avec nos collègues de tous les pays. C'est dans l'espérance que cette liaison indispensable deviendra de plus en plus intime et féconde que je lève mon verre et que je bois au progrès international de la science qu'a immortalisée le puisant génie du grand Marcelin Berthelot.

par M. le Professeur KONOVALOFF.

Messieurs,

Comme l'un des membres les plus âgés de la délégation russe, et, je crois pouvoir le dire, de toutes les délégations de savants étrangers, je prends la parole pour souhaiter au nom de tous la prospérité de la Société Chimique de France, et je lève mon verre à la santé de son vénérable président, M. le Professeur URBAIN.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 161. — Sur les propriétés optiques de l'arsenic; par MM. E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI et S. F. SIKORSKI.

(20.7.1927.)

Les propriétés optiques de l'azote sont connues grâce aux travaux de Bruehl, d'Eisenlohr et d'autres : quant à ce qui concerne les propriétés optiques de l'arsenic, élément analogique à l'azote, il n'existe jusqu'à présent que quelques travaux à peine.

Cutbertson et Metcalafe (1) ont défini la réfraction atomique de

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. 78 ; *A.*, p. 202; *C. R.*, 1907, t. 2, p. 126.

l'arsenic à l'état de vapeur et ont trouvé qu'elle est douze fois plus grande que celle de l'hydrogène.

Gladston J. H. (2) et Haagen (3) ont défini l'indice de réfraction de la lumière du trichlorure d'arsenic.

Palmer et Adams (4) donnent les indices de réfraction de quelques composés compliqués de l'arsenic, obtenus par la condensation de la monophénylarsine avec les aldéhydes.

De tous ces travaux, le travail de Haagen seulement contient toutes les données nécessaires pour le calcul de la réfraction atomique de l'arsenic.

Pourtant jusqu'à présent aucun des expérimentateurs n'a tenté d'éclaircir la question des propriétés optiques de l'arsenic.

Afin d'éclaircir au moins partiellement cette question, nous avons commencé l'étude des propriétés de l'arsenic triatomiquo et nous communiquons les résultats obtenus, quoique le matériel que nous avons réuni soit encore peu nombreux et insuffisant pour qu'on puisse en déduire des conclusions définitives.

Les coefficients de réfraction de la lumière (n) ont été définis au moyen du réfractomètre de Pulfrich pour la raie D du sodium et pour les raies H_α, H_β. H_γ de l'hydrogène. Bien que tous les composés étudiés fussent complètement incolores, la dernière raie H_γ était très souvent si faiblement visible qu'il était impossible de la mesurer exactement On calculait la réfraction spécifique d'après la formule :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{1}{d}$$

dans laquelle la densité (d) définie pour la même température à laquelle on a fait les mesures réfractométriques, était calculée pour le vide d'après l'équation suivante :

$$d_4^t = \frac{Q}{Q_o} (\delta_4^t - \lambda) + \lambda$$

dans laquelle Q représente le poids de la substance, Q_0 le poids de même volume de l'eau, δ_4^t, la densité de l'eau à la température t par rapport à la densité à 4°C, et λ le poids de un cc. d'air était pris égal à 0gr,0012.

La réfraction spécifique des composés, qui ont été étudiés en solution était calculée d'après l'équation :

$$100\ R_{(\text{de la solution})} = p R_x + (100 - p) R_{(\text{du dissolvant})}$$

dans laquelle p représente le pour cent de poids du composé étudié, contenu dans la solution.

Il faut mentionner ici que nous avons éprouvé de grandes difficultés expérimentales dans l'étude optique d'une grande partie des

(2) *Journ. chem. Soc.*, 1891, t. **59**, p. 290.
(3) *Pogg. Ann.*, 1867, t. **131**, p. 117 ; 1868, t. **133**, p. 295.
(4) *J. Am. chem. Soc.*, 1923, t. **44**, p. 1363.

composés, parce que, pour éviter l'oxydation des arsines par l'air, il était nécessaire de travailler dans une atmosphère de CO^2.

On a examiné les composés suivants.

1. $(CH^3.CH^2)^3As$. *La triéthylarsine*, obtenue par l'action du bromomagnésium éthyle sur l'oxyde d'arsenic (5) :

$$\text{Eb.} = 139°,5\text{–}140° ; \; d_4^{15.3} = 1.0791$$

A 15°,3 :	$n_\alpha = 1.4741$	$MR_\alpha = 42.20$
	$n_D = 1.4777$	$MR_D = 42.47$
	$n_\beta = 1.4871$	$MR_\beta = 48.18$

2. $(CH^3.CH^2CH^2)^3As$. *La tripropylarsine*, obtenue par l'action du bromomagnésium propyle sur l'oxyde d'arsenic (6) :

$$\text{Eb}_{12} = 78°,5\text{–}79° ; \; d_4^{17} = 1.0311.$$

A 17° :	$n_\alpha = 1.4730$	$MR_\alpha = 55.50$
	$n_D = 1.4763$	$MR_D = 55.83$
	$n_\beta = 1.4848$	$MR_\beta = 57.08$

3. $(C^6H^5)^3As$. *La triphénylarsine*, obtenue par l'action du bromomagnésium-phényle sur le bichlorure de l'arsenic (7) :

$$\text{F.} = 61°.0\text{-}61°,5$$

La réfraction a été étudiée dans la dissolution à 16°,2 C.

	Arsine 0/0 dans la dissolution	$d_4^{16.2}$	n_α	n_D	n_β
	Toluène pur	0.8697	1.4937	1.4989	1.510[illegible]
1........	29.05	0.9625	1.5309	1.5362	1.55[illegible]
2........	44.56	1.0200	1.5538	1.5598	1.5743

	MR_α	MR_D	MR_β
1................	88.54	89.11	91.43
2................	88.34	89.12	91.25
Moyenne.........	88.44	89.12	91.34

(5) Steinkopf et Müller, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 884. — Gryszkiewicz-Trochimowski E. et Zambrzcki E., *Roczn. Chem.*, 1926, p. 794.

(6) Dehn, *Am. chem. J.*, 1908, t. **40**, p. 119. — Gryszkiewicz-Trochimowski E. et Zambrzycki E., *Rocz. Chem.*, 1926, p. 794.

(7) Pfeiffer, *D. ch. G.*, 1902, t. **37**, p. 462. — Sachs et Kantorowicz, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2767. Les points de fusion beaucoup plus infe rieurs.

4. *$(C^6H^5)^2C^7H^7As$. La diphényl-p-tolylarsine*, obtenue par l'action du bromomagnésium tolyle sur la diphénylchlorarsine, pt de fusion 40-41° (8) :

F. = 50°-50°,5 (de l'alcool méthylique); Eb_{12} = 230°-231°

Le produit distillé peut être refroidi à l'état liquide au-dessous de son point de fusiou et dans un tube scellé il reste un liquide qui ne cristallise point et ne se solidifie pas même à — 20°C.

La réfraction du produit a été examinée en dissolution et à l'état de surfusiou.

	Arsine 0/0 dans la dissolution	t	d_4^t	n_α	n_D	n_β	n_γ
	Toluène pur	16	0.8704	1.4943	1.4987	1.5103	1.5203
1.....	16.05	16	0.9168	1.5128	1.5175	1.5302	1.5411
2.....	17.05	16	0.9511	1.5260	1.5311	1.5446	1.556[illegible]
3.....	100.00 en état de surfusion	14	1.2551	1.6467	i.6544	1.6748	»

	MR_α	MR_D	MR_β	MR_γ
1.............	93.07	93.75	96.40	99.73
2.............	92.96	93.89	96.36	99.03
Moyenne......	93.02	93.82	96.38	99.38
3.............	92.62	93.49	95.78	»
Moyenne.. ...	92.82	93.66	96.08	99.38

5. *$C^6H^5(CH^3)^2As$. La phényldiméthylarsine* obtenue par l'action du bromomagnésiumphényle sur le chlorure de cacodyle, d'une manière analogue au procédé de Steinkopf et Schwen (9).

Eb_{12} = 74°,5-75°,5; $d_4^{12.5}$ = 1.2739

A 12°.5 : n_α = 1.5693 | MR_α = 46.82
n_D = 1.5753 | MR_D = 47.25
n_β = 1.5908 | MR_β = 48.27

(8) MICHAELIS, *Ann.*, 1902, t. **321**, p. 187, qui l'a obtenue au moyen d'une autre méthode.
(9) STEINKOPF et SCHWEN, *D. ch. G.*, 1920, t. **54**, p. 1447.

6. *$C^6H^5(C^2H^5)^2As$. La phényldiéthylarsine*, obtenue par l'action de l'iodomagnésinméthyle sur la phényldichlorarsina (10).

$$Eb_{11} = 97^\circ,5\text{-}98^\circ;\ d_4^{12,5} = 1.1781$$

A 12°,50 :	$n_\alpha = 1.5555$	$MR_\alpha = 57.24$
	$n_D = 1.5610$	$MR_D = 57.72$
	$n_\beta = 1.5748$	$MR_\beta = 58.87$

7. *$(C^6H^5)^2(CH^3)As$. La diphénylméthylarsine*, obtenue par l'action de l'iodomagnésiuméthyle sur la diphénylchlorarsine, P. F. 40°-41° (11).

$$Eb_{13} = 163^\circ,1\text{-}163^\circ,6;\ d_4^{12,5} = 1,2783$$

A 12°,5 :	$n_\alpha = 1.6261$	$MR_\alpha = 67.58$
	$n_D = 1.6334$	$MR_D = 68.24$
	$n_\beta = 1.6524$	$MR_\beta = 69.80$

8. *$(C^6H^5)^2(C^2H^5)As$. La diphényléthylarsine*, obtenue par l'action de l'iodomagnésiuméthyle sur la diphéuylchlorarsine, P.F. 40°-41° (12).

$$Eh_{12} = 166^\circ\text{-}166^\circ,5;\ d_4^{11,5} = 1.2438$$

A 11°,5 :	$n_\alpha = 1.6157$	$MR_\alpha = 72.46$
	$n_D = 1.6227$	$MR_D = 73.12$
	$n_\beta = 1.6405$	$MR_\beta = 74.78$

9. *CH^3AsCl^2. La méthyldichlorarsine*, obtenue par l'addition de Cl^2 au chlorure de cacodyle et la distillation avec séparation de CH^3Cl (13).

$$Eb_{12} = 131^\circ,8\text{-}132^\circ,4;\ d_4^{14,5} = 1.8471$$

A 14°,5 :	$n_\alpha = 1.5624$	$MR_\alpha = 28.28$
	$n_D = 1.5677$	$MR_D = 28.50$
	$n_\beta = 1.5814$	$MR_\beta = 29.06$
	$n_\gamma = 1.5933$	$MR_\gamma = 29.35$

10. *$C^2H^5AsCl^2$. L'éthyldichlorarsine*, obtenue par l'action du chlorure d'arsenic sur l'éthylate du mercure (14).

$$Eb. = 152^\circ,5\text{-}153^\circ,5;\ d_4^{14,5} = 1.7120$$

A 14°,5 :	$n_\alpha = 1.5537$	$MR_\alpha = 32.18$
	$n_D = 1.5588$	$MR_D = 32.42$
	$n_\beta = 1.5713$	$MR_\beta = 33.02$
	$n_\gamma = 1.5820$	$MR_\gamma = 33.53$

(10) BARROWS et TURNER, *J. chem. Soc.*, 1920, t. 117, p. 1379.
(11) WINMILL, *J. chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 724, au moyen d'une autre méthode.
(12) STEINKOPF, DONAT et JAEGER, *D. ch. G.*, 1922, t. 55, p. 2608.
(13) BAYER, *Ann.*, 1858, t. 107, p. 263.
(14) STEINKOPF et MIEG, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1014.

11. *C^2H^5AsO. L'oxyde d'éthylarsine*, obtenu par l'action de Na^2CO^3 sur l'éthyldichlorarsine (15).

$$Eb_{13} = 170°\text{-}170°,5 ; \; d_4^{11,5} = 1,8019$$

A 11°,5 :	$n_\alpha = 1.5766$	$MR_\alpha = 22.06$
	$n_D = 1.5821$	$MR_D = 22.23$
	$n_\beta = 1.5956$	$MR_\beta = 22,64$
	$n_\gamma = 1.6078$	$MR_\gamma = 23.02$

12. *$(CH^3)^2AsCl$. La diméthylchlorarsine* (chlorure de cacodyle), obtenue au moyen de la réduction de l'acide cacodylique par l'hypophosphite de sodium (Na^2HPO^2) en présence de l'acide chlorhydrique (16).

$$Eb. = 106°\text{-}106°,5 ; \; d_4^{12,5} = 1.5046$$

A 12°,5 :	$n_\alpha = 1.5155$	$MR_\alpha = 28.18$
	$n_D = 1.5203$	$MR_D = 28.40$
	$n_\beta = 1.5324$	$MR_\beta = 28.95$
	$n_\gamma = 1,5431$	$MR_\gamma = 29.44$

13. $[(CH^3)^2As]^2O$. *L'oxyde de la diméthylarsine* (oxyde de cacodyle) en partant du chlorure de cacodyle pur, Eb. = 106°-106°,5 (17).

$$Eb. = 150°\text{-}151° ; \; d_4^9 = 1,4943$$

A 9° :	$n_\alpha = 1.5206$	$MR_\alpha = 46.02$
	$n_D = 1.5255$	$MR_D = 46.38$
	$n_\beta = 1.5384$	$MR_\beta = 47.34$

14. *$(C^2H^5)^2AsCl$. La diéthylchlorarsine*, obtenue par l'addition de Cl^2 à la triéthylarsine et distillation avec séparation de C^2H^5Cl (18).

$$Eb. = 154°,5\text{-}155° ; \; d_4^{18} = 1.3483$$

A 18° :	$n_\alpha = 1,5112$	$MR_\alpha = 37.45$
	$n_D = 1.5150$	$MR_D = 37.68$
	$n_\beta = 1.5263$	$MR_\beta = 38.38$
	$n_\gamma = 1.5351$	$MR_\gamma = 38.91$

15. *$(CH^3)^2AsCN$. La diméthylcyanarsine*, obtenue en chauffant à 100 l'oxyde de cacodyle (Eb. = 121-155°) avec une quantité égale de

(15) STEINKOPF et MIEG, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 1014.
(16) STEINKOPF et SCHWEN, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1453.
(17) BUNSEN, *Ann.*, t. 42, p. 15, pt d'éb. environ 120° C. — BAYER, *Ann.* 1859, t. 107, p. 282.
(18) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI E. et ZAMBRZYCKI E., *Rocz. Chem.*, 1927, p. 794.

HCN (19). L'isolement du produit pur, présentant de grandes diffi-cultés techniques, a été exécutée de la manière suivante.

Le produit obtenu après distillation dans une atmosphère de CO_2 a été refroidi par de la neige et du sel marin et la partie restant liquide aspirée directement du ballon. Le cyanure de cacodyle cristallisé dans le même ballon, dans l'atmosphère de CO_2, a été lavé plusieurs fois par l'éther de pétrole, et chaque fois on a aspiré l'éther de pétrole de lavage directement du ballon. Finalement quand l'échantillon pris du ballon ne s'enflammait plus à l'air et ne fumait pas, on a recristallisé le cyanure de diméthylarsine dans l'éther de pétrole à chaud, et enfin on l'a redistillé encore une fois. 200 gr. d'oxyde de cacodyle technique ont donné environ 100 gr. de produit pur, F. = 36,5-37°,5 ; Eb. = 162,5-162°,8.

Il a été examiné dissous dans le toluène à 13°,5.

	Arsine 0/0 dans la dissolution	$d_4^{13,5}$	n_α	n_D	n_β	n_γ
	Toluène pur	0.8727	1.4956	1.5001	1.5117	1.52[illegible]
1	10.88	0.9106	1.4917	1.4992	1.5107	1.52[illegible]
2	17.74	0.9358	1.4919	1.4993	1.5108	1.52[illegible]
3	33.06	1.0007	1.4950	1.4994	1.5107	1.52[illegible]

Il est à remarquer que les coefficients de réfraction des dissolutions diffèrent très peu des coefficients du dissolvant et les dissolutions des différentes concentrations possèdent des coefficients de réfraction et une dispersion presque identiques.

	MR_α	MR_D	MR_β	MR_γ
1.............	26.55	26.68	27.18	27.7[illegible]
2.............	26.88	27.07	27.57	28.02
3.............	26.14	26.32	26.79	27.2[illegible]
Moyenne	26.52	26.69	27.18	27.67

16. $(C^2H^5)^2AsCN$. *La diéthylcyanarsine*, obtenue par l'addition du BrCN à la triéthylarsine et distillation avec séparation de C^2H^5Br (20).

$$Eb_{11} = 69°-70° ; d_4^{15} = 1.2801$$

A 15° : $n_\alpha = 1.4943$ | $MR_\alpha = 36.18$
$n_D = 1.4973$ | $MR_D = 36.38$
$n_\gamma = 1.5077$ | $MR_\gamma = 37.01$

(19) BUNSEN, *Ann.*, 1891, t. 37, p. 23. — STEINKOPF et SCHWEN, *D. ch. G.* 1920, t. 54, p. 1456.
(20) STEINKOPF et MÜLLER, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 847.

17. *$C^6H^5AsCl^2$. La phényldichlorarsine*, obtenue en chauffant $AsCl^3$ avec le chlorophénylate de mercure (C^6H^5HgCl) (21).

Eb_{760} = 254°,4–257°,6; Eb_{12} = 124°,5–125°; d_4^0 = 1.6516; $d_4^{15,3}$ = 1.6561

A 15°,3 : n_α = 1.6313 | MR_α = 47.99
n_D = 1.6386 | MR_D = 48.43
n_γ = 1.6575 | MR_γ = 49.56

18. *$(C^6H^5)^2AsCl$. La diphénylchloarsine*, obtenue en chauffant l'oxyde de diphénylarsine avec HCl (22).

F. = 40°–41°; Eb_{16} = 193°–194°; d_4^{40} = 1.3760

A 56° : n_α = 1.6256 | MR_α = 68.01
n_D = 1.6332 | MR_D = 68.66
n_β = 1.6525 | MR_β = 70.32

19. *$[(C^6H^5)^2As]^2O$. L'oxyde de la diphénylarsine*, obtenue par l'action du bromomagnésiumphényle sur l'oxyde d'arsenic (23).

F. = 92°,5–93°,5

Il a été examiné dissout dans le toluène à 17°.

	Arsine % dans la dissolution	d_4^{17}	n_α	n_D	n_β	n_γ
	Toluène pur	0.8687	1.4936	1.4980	1.5096	1.5195
1	13.27	0.9168	1.5085	1.5133	1.5258	1.5363
2	19.29	0.9394	1.5157	1.5206	1.5334	1.5446

	MR_α	MR_D	MR_β	MR_γ
1	124.92	126.31	129.63	132.03
2	125.50	126.80	129.97	132.92
Moyenne	125.21	126.55	129.80	132.49

(21) ROEDER et BLASI, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2751.
(22) MICHAELIS, *Ann. L.*, 1902, t. **321**, p. 152.
(23) SACHS et KANTOROWICZ, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2768.

20. *$(C^6H^5)^2AsCN$. La diphénylcyanarsine*, **obtenue par l'action de HCN anhydre sur l'oxyde de diphénylarsine (24).**

$$F. = 32°\text{-}33° ; Eb_{12} = 204°\text{-}205° ; d_4^{12} = 1.3160$$

A 52° :	$n_\alpha = 1.6092$	$MR_\alpha = 67.11$
	$n_D = 1.6153$	$MR_D = 67.65$
	$n_\beta = 1.6333$	$MR_\beta = 69.23$

21. *$ClCH{=}CHAsCl^2$. La β-chlorvinyldichlorarsine* (25).

$$Eb_{10} = 69°,5\text{-}70°,5 ; d_4^{10.6} = 1.8954$$

A 10°.6 :	$n_\alpha = 1.6075$	$MR_\alpha = 37.83$
	$n_D = 1.6138$	$MR_D = 38.14$
	$n_\beta = 1.6305$	$MR_\beta = 38.98$

22. *$(ClCH{=}CH)^2AsCl$. La di-β-chlorvinylmonochlorasine* (25).

$$Eb_{12} = 108°,5\text{-}109° ; d_4^{11} = 1.7047$$

A 11° :	$n_\alpha = 1.6032$	$MR_\alpha = 47.06$
	$n_D = 1.6096$	$MR_D = 47.47$
	$n_\beta = 1.6262$	$MR_\beta = 48.50$

23. *$(ClCH{=}CH)^3As$. La tri-β-vinylarsine* (25).

$$Eb_{18} = 145°\text{-}146° ; d_4^{16,2} = 1.5800 ; d_4^{21.5} = 1.5727$$

A 16°,2 :	$n_\alpha = 1.5925$	$MR_\alpha = 55.62$
A 16°,2 :	$n_D = 1.5985$	$MR_D = 56.07$
A 21°,5 :	$n_D = 1.5942$	$MR_D = 56.01$
A 16°,2 :	$n_\beta = 1.6140$	$MR_\beta = 57.24$

24. *$(CH^2{=}CH\text{-}CH^2)^3As$. La triallylarsine*, **obtenue par l'action du bromure d'allyle et du magnésium sur l'anhydride arsénieux (26).**

$$Eb_{37} = 103°,6\text{-}103°,8 : d_4^{15,5} = 1.1055$$

A 15°,5 :	$n_\alpha = 1.5268$	$MR_\alpha = 55.04$
	$n_D = 1.5326$	$MR_D = 55.55$
	$n_\beta = 1.5455$	$MR_\beta = 56.66$
	$n_\gamma = 1.5562$	$MR_\gamma = 57.59$

(24) STEINKOPF et SCHWEEN, *D. ch. G.*, 1910, t. 45, p. 1450.

(25) Les arsines nos 21, 22 et 23, synthétisées au moyen du chlorure d'arsenic et de l'acétylène (GREEN et PRIZE, *J. chem. Soc.* 1920, t. 119, p. 448) ont été obtenues par Mme CHRZASZCZEWSKA, à laquelle nous exprimons en ce lieu notre reconnaissance.

(26) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI E. et ZAMBRZYCKI E., *Rocz. Chem.* 1926, p. 794.

25. $(CH^3O)^3As$. *La trioxyméthylarsine*, obtenue en chauffant l'anhydride arsénieux avec l'alcool méthylique en présence de $CuSO^4$ anhydre (27).

$$Eb. = 129^o\text{-}131 ; d_4^{14} = 1.4247$$

A 14° :	$n_\alpha = 1.4417$	$MR_\alpha = 31.18$
	$n_D = 1.4456$	$MR_D = 31.37$
	$n_\beta = 1.4518$	$MR_\beta = 31.80$

26. $(C^2H^5O)^3As$. *La trioxyéthylarsine*, obtenue en chauffant l'anhydride arsénieux avec l'alcool éthylique en présence de $CuSO^4$ anhydre (28).

$$Eb. = 167^o,5\text{-}168^o,5 ; d_4^{13} = 1.2118$$

A 13° :	$n_\alpha = 1.4342$	$MR_\alpha = 9.38$
	$n_D = 1.4369$	$MR_D = 9.45$
	$n_\beta = 1.4435$	$MR_\beta = 9.69$

27. $(C^2H^5O)^2AsCl$. *Le chlorure de la dioxyéthylarsine*, obtenu par l'action du chlorure d'arsenic sur l'éthylate de sodium (29).

$$Eb_{12} = 53^o,5\text{-}54^o ; Eb_{760} = 159^o\text{-}160^o ; d_4^{13} = 1.4475$$

A 13° :	$n_\alpha = 1.4763$	$MR_\alpha = 9.31$
	$n_D = 1.4796$	$MR_D = 9.40$
	$n_\beta = 1.4884$	$MR_\beta = 9.69$

28. $C^2H^5OAsCl^2$. *Le dichlorure de la monooxyéthylarsine*, obtenu par l'action du chlorure d'arsenic sur l'éthylate de sodium (30).

$$Eb. = 147^o,5\text{-}149^o ; d_4^{13} = 1.7054$$

A 13° :	$n_\alpha = 1.5186$	$MR_\alpha = 10,18$
	$n_D = 1.5228$	$MR_D = 10.29$
	$n_\beta = 1.5334$	$MR_\beta = 10.59$

29. $AsCl^3$. *Le chlorure d'arsenic*. Produit de C. A. F. Kahlbaum, redistillé.

$$Eb. = 129^o,5\text{-}130^o,5 ; d_4^{13} = 2.1769$$

A 13° ;	$n_\alpha = 1,5968$	$MR_\alpha = 28.40$
	$n_D = 1,6028$	$MR_D = 28.62$
	$n_\beta = 1,6173$	$MR_\beta = 29.12$
	$n_\gamma = 1.6299$	$MR_\gamma = 29.66$

D'après les données de Haagen pour AsCl ($d_4^{20} = 2.167$; $n_\alpha^{20} = 1.592$;

(27) GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI E. et ZAMBRZYCKI E., *Rocz.*, 1926, p. 794.
(28) LANG, MC KEY et GORTNER, *Soc.*, t. 93, p. 1368.
(29) MC KENZIE et WOOD, *Soc.*, 1920, t. 117, p. 407.
(30) MC KENZIE et WOOD, *Soc.*, 1920, t. 117, p. 406.

$n_\beta^{20} = 1.612$; $n^{20} = 1.625$) (31) on calcule :

$$MR_\alpha = 28.38$$
$$MB_\beta = 29.08$$
$$MR_\gamma = 29.58$$

30. *$AsBr^3$. Le bromure d'arsenic.* Produit de E. Merck, redistillé.

F. = 31°; Eb_{32} = 114°,5–115°

Il a été examiné dissout dans le toluène à 16°,5.

	Arsine 0/0 dans la dissolution	$d_4^{16,5}$	n_α	n_D	n_β	n_γ
	Toluène pur	0.8697	1.4937	1.4986	1.5102	1.5200
1	17.88	1.3568	1.5455	1.5511	1.5660	1.5791
2	64.62	1.6863	1.5817	1.5880	1.6042	1.6210

	MR_α	MR_D	MR_β	MR_γ
1	38.93	39.01	40.13	41.57
2	38.69	39.05	40.06	41.34
Moyenne	38.81	39.03	40.09	41.45

Pour calculer la réfraction atomique de l'arsenic, nous avons appliqué les valeurs des réfractions atomiques d'après Eisenlohr (32).

		H_α	D	H_β	H_γ
Carbone	C	2.413	2.418	2.438	2.466
Hydrogène	H	1.092	1.100	1.115	1.122
Chlore	Cl	5.933	5.967	6.043	6.101
Brome	Br	8.803	8.865	8.999	9.152
Oxygène d'éther	–O–	1.639	1.643	1.649	1.662
Oxygène de carbonyle ..	O=	2.189	2.211	2.247	2.267
Azote de nitrille	N≡	3.102	3.118	3.155	3.173
Liaison double	⊨	1.686	1.733	1.824	1.893

(31) *Pogg. Ann.*, 1867, t. 131, p. 117; 1868, t. **132**, p. 295.

(32) Dr F. Eisenlohr, *Spektrochemie Organischer Verbindungen.* 1912, p. 48.

Ainsi nous avons obtenu pour la réfraction atomique de l'arsenic trivalent le tableau suivant :

		t	H_α	D	H_β	H_γ	H_β-H_α	H_γ-H_α
1.	$(C^2H^5)^3As$	15.3	11.34	11.46	11.83	»	0.49	»
2.	$(C^3H^7)^3As$	17.0	10.85	10.97	11.72	»	0.87	»
3.	$(C^6H^5)^3As$	16.2	13.45	13.50	14.30	»	0.85	»
4.	$(C^6H^5)^2(C^7H^7)As$ ...	(15°,0)	13.26	13.42	14.39	16.42	1.13	0.16
5.	$(C^6H^5)(CH^3)^2As$	12.5	10.43	10.61	11.03	»	0.60	»
6	$(C^6H^5)(C^2H^5)^2As$ ...	12.5	11.67	11.84	12.31	»	0.64	»
7.	$(C^6H^5)^2CH^3As$	12.5	11.90	12.08	12.67	»	0.77	»
8.	$(C^6H^5)^2(C^2H^5)As$ ...	11.5	12.17	12.38	12.98	»	0.81	»
9.	CH^3AsCl^2	14.5	10.72	10.86	11.19	11.32	0.47	0.60
10.	$C^2H^5AsCl^2$.........	14.5	10.03	10.15	10.48	10.79	0.45	0.76
11.	C^2H^5AsO	11.5	9.60	9.68	9.94	10.21	0.34	0.61
12.	$(CH^3)^2AsCl$........	12.5	10.87	11.00	11.34	11.07	0.40	0.80
13.	$[(CH^3)^2As]^2O$	9.0	10.81	10.93	11.28	»	0.47	»
14.	$(C^2H^5)^2AsCl$.......	18.0	10.95	11.04	11.44	11.73	0.49	0.78
15.	$(CH^3)^2AsCN$.......	13.5	9.63	9.72	10.02	10.37	0.39	0.74
16.	$(C^2H^5)^2AsCN$	15.0	10.09	10.17	10.52	»	0.43	»
17.	$C^6H^5AsCl^2$	15.3	11.13	11.29	11.80	»	0.67	»
18.	$(C^6H^5)^2AsCl$.......	56.0	12.08	12.28	12.93	»	0.85	»
19.	$[(C^6H^5)^2As]^2O$......	17.0	11.79	12.04	12.72	13.21	0.93	1.45
20.	$(C^6H^5)^2AsCN$	52.0	11.60	11.70	12.19	»	0.59	»
21.	$ClCH=CHAsCl^2$ ...	10.6	11.33	11.47	11.92	»	0.59	»
22.	$(ClCH=CH)^2AsCl$..	11.0	11.87	12.03	12.51	»	0.64	»
23.	$(ClCH=CH)^3As$....	16.2	11.73	11.83	12.32	»	0.59	»
24.	$(CH^2=CH-CH^2)^3As$.	15.5	11.88	12.09	12.52	12.89	0.64	1.01
25.	$(CH^3O)^3As$	14.0	9.20	9.29	9.50	»	0.30	»
26.	$(C^2H^5O)^3As$........	13.0	9.38	9.45	9.69	»	0.31	»
27.	$(C^2H^5O)^2AsCl$	13.0	9.31	9.40	9.69	»	0.38	»
28.	$(C^2H^5O)AsCl^2$	13.0	10.18	10.29	10.59	»	0.41	»
29.	$AsCl^3$.............	12.0	10.60	10.75	11.05	11.36	0.45	0.76
30.	$AsBr^3$.............	16.5	12.40	12.44	13.09	14.00	0.69	1.60

Bien que le matériel ci-dessus soit insuffisant pour qu'on puisse,

en se basant sur lui, calculer les nombres exacts de la réfraction atomique de l'arsenic, d'autant plus que la plupart des composés examinés possèdent un poids moléculaire élevé et que certains d'entre eux ont été étudiés en solution, ce qui augmente les erreurs expérimentales, néanmoins on peut observer certaines régularités.

En comparant la réfraction atomique de l'arsenic dans les arsines dans lesquelles les trois hydrogènes sont remplacés par Cl ou par des alcoyles, on obtient le tableau suivant :

	H_α	D	H_β	H_γ
$AsCl^3$	10.60	10.72	11.05	11.35
CH^3AsCl^2	10.72	10.86	11.19	11.52
$(CH^3)^2AsCl$	10.87	11.00	11.31	11.67
$(C^2H^5)AsCl^2$	10.03	10.15	10.18	10.79
$(C^2H^5)^2AsCl$	10.95	11.01	11.11	11.73
$(C^2H^5)^3As$	11.31	11.46	11.83	.

On voit que le remplacement du chlore par un alcoyle ne produit que de petites différences dans la réfraction atomique de l'arsenic, situées presque dans les limites des erreurs expérimentales possibles.

	H_α	Δ	D	Δ	H_β	Δ
$AsCl^3$	10.60		10.72		11.05	
$C^6H^5AsCl^2$	11.13	0.53	11.29	0.57	11.80	0.75
$(C^6H^5)^2AsCl$	12.08	0.95	12.28	0.99	12.93	1.13
$(C^6H^5)^3As$	13.45	1.37	13.50	1.22	14.30	1.37
$C^6H^5As(CH^3)^2$	10.43		10.61		11.03	
$(C^6H^5)^2AsCH^3$	11.90	1.47	12.08	1.47	12.67	1.64
$(C^6H^5)^3As$	13.45	1.55	13.50	1.42	14.30	1.63
$(C^2H^5)^3As$	11.34		11.46		11.83	
$(C^2H^5)^2AsC^6H^5$	11.67	0.33	11.84	0.38	12.31	[illegible]
$(C^6H^5)^2AsC^2H^5$	12.17	0.50	12.38	0.54	12.98	[illegible]
$(C^6H^5)^3As$	13.45	1.28	13.50	1.12	14.40	[illegible]

Si cependant on remplace le chlore ou l'alcoyle par un aryle, la réfraction atomique de l'arsenic augmente nettement et chaque aryle introduit à nouveau provoque une nouvelle augmentation de la réfraction atomique. L'arsenic se comporte ici d'une manière

tout à fait analogue à l'azote, où nous observons le même phénomène, c'est-à-dire la dépendance de la réfraction atomique de l'azote dans les amines des qualités et des quantités des groupes remplaçant les hydrogènes. D'après les tableaux ci-joints on voit que dans les arsines, dans lesquelles les hydrogènes ont été entièrement remplacés par le chlore, les alcoyles et les aryles, la réfraction atomique de l'arsenic s'exprime environ par les nombres suivants :

	H_α	D	H_β
En cas de remplacement seulement			
par le chlore ou les aryles..........	10.8	10.9	11.3
par un aryle..........	11.1	11.3	11.7
par deux aryles..........	12.0	12.2	12.8
par trois aryles..........	12.6	13.0	13.4

Le remplacement du chlore ou de l'alcoyle par un groupe cyanique provoque nettement la diminution de la réfraction atomique de l'arsenic.

	H_α	Δ	D	Δ	H_β	Δ
$(CH_3)_2AsCl$.....	10.87	1.24	11.00	1.28	11.34	1.32
$(CH_3)_2AsCN$.....	9.63		9.72		10.02	
$(C_2H_5)_2AsCl$.....	10.95	0.86	11.04	0.87	11.44	0.92
$(C_2H_5)_2AsCN$...	10.09		10.17		10.52	
$(C_6H_5)_2AsCl$.....	12.08	0.48	12.28	0.58	12.93	0.74
$(C_6H_5)_2AsCN$....	11.60		11.70		12.19	
$(C_6H_5)_2AsCH_3$...	11.90	0.30	12.08	0.38	12.67	0.48
$(C_6H_5)_2AsCN$....	11.60		11.70		12.19	
$(C_6H_5)_2AsC_2H_5$...	12.17	0.57	12.38	0.68	12.98	0.79
$(C_6H_5)_2AsCN$....	11.60		11.70		12.19	

La diminution de la réfraction atomique de l'arsenic dans le cas de l'introduction du groupe cyanique, s'exprime par des nombres discordants et dépend peut-être du caractère d'autres radicaux se trouvant en même temps dans l'arsine.

Etant donné que nous ne possédons dans notre matériel que trois cyanures d'arsines seulement, nous nous bornons à cette remarque sans généralisation de ce phénomène.

Le remplacement du chlore ou de l'alcoyle par un groupe oxal-

coylique provoque aussi une diminution de la réfraction atomique de l'arsenic.

	H_α	Δ	D	Δ	H_β	Δ
$AsCl^3$ .... $C^2H^5OAsCl^2$	10.60 10.18	0.12	10.72 10.29	0.43	11.05 10.59	0.46
$AsCl^3$ .... $(C^2H^5O)^2AsCl$ ...	10.60 9.31	1.29	10.72 9.45	1.32	11.05 9.69	1.36
$AsCl^3$ .... $(C^2H^5O)^3As$	10.60 9.38	1.22	10.72 9.45	1.27	11.05 9.69	1.36
$AsCl^3$ .... $(CH^3O)^3As$	10.60 9.20	1.40	10.72 9.29	1.43	11.05 9.50	1.55
$(C^2H^5)AsCl^2$ ..... $(C^2H^5O)AsCl^2$ ...	10.03 10.18	+0.15	10.15 10.29	+0.14	10.48 10.59	+0.11
$(C^2H^5)^2AsCl$ ..... $(C^2H^5O)^2AsCl$ ...	10.95 9.31	1.64	11.04 9.40	1.64	11.44 9.69	1.75
$(C^2H^5)^3As$ .... $(C^2H^5O)^3As$......	11.34 9.38	1.96	11.46 9.45	2.01	11.83 9.69	2.14

et c'est seulement dans le cas du dichlorure de la mono-oxéthylarsine que la réfraction atomique de l'arsenic reste presque identique en comparaison avec la réfraction atomique dans le dichlorure de la mono-éthylarsine.

Dans les oxydes des arsines, dans lesquels les deux atomes de chlore dans deux molécules des arsines ont été remplacés par un atome d'oxygène, la réfraction de l'arsenic dans les deux composés examinés :

	H_α	D	H_β
$(CH^3)^2AsCl$ .... $[(CH^3)^2As]^2O$	10.87 10.81	11 00 10.93	11.34 11.28
$(C^6H^5)^2AsCl$ .... $[(C^6H^5)^2As]^2O$	12.08 11.79	12.28 12.01	12.93 12.72

ne change pas sensiblement.

En cas de remplacement de deux atomes de chlore dans la même

molécule du dichlorure de la mono-éthylarsine par un atome d'oxygène (oxygène carbonique) :

	H_α	D	H_β	H_γ
$C^2H^5AsCl^2$	10.03	10.15	10.18	10.79
C^2H^5AsO	9.60	9.68	9.94	10.21

la réfraction atomique de l'arsenic diminue sensiblement. L'examen du plus grand nombre des composés analogues peut seulement décider si nous avons affaire dans ce cas avec un phénomène plus général, comme dans le cas des cyanures.

N° 162. — La non activité des radiations infra-rouges dans l'accélération thermique de la réduction des ions cériques par l'aldéhyde acétique en solution acide; par Cl. FROMAGEOT.

(15.10.1927.)

J'ai montré précédemment (1) que, lors de la réduction des ions cériques en solution acide (SO^4H^2 0,05 M.) par l'aldéhyde acétique, à la température du laboratoire, ce ne sont pas les molécules ordinaires d'aldéhyde qui sont oxydées, mais une forme spéciale de l'aldéhyde, forme seule réagissante ici; pour pouvoir réagir, les molécules ordinaires doivent donc se transformer en ces molécules spéciales, de sorte que la vitesse de réduction des ions cériques dans ces conditions correspond, en fin de compte, à la vitesse de transformation :

forme ordinaire → forme spéciale

des molécules en jeu.

Il m'a paru intéressant de rechercher si l'on avait là un phénomène suffisamment simple pour que l'on puisse y appliquer la théorie radiochimique de M. J. Perrin (2). On sait que, d'après cette théorie, l'accélération thermique d'une réaction est due plutôt à certaines fréquences de l'infra-rouge existant à la température envisagée, qu'à l'augmentation du nombre des chocs « actifs » entre les molécules.

J'ai donc tout d'abord mesuré l'accélération thermique de la réaction. Etant donné que le nombre des molécules réagissantes est très petit par rapport au nombre total des molécules d'aldéhyde présentes (1), on peut considérer que ce dernier nombre ne varie pas au cours de la réaction : la courbe représentant celle-ci est ainsi pratiquement une droite, et l'on a :

$$\frac{dx}{dt} = ka$$

(1) Thèse, Paris, 1927.
(2) Cours professé à la Faculté des Sciences, 1926-1927.

où k est la pente de la droite quand a, nombre initial de millimolécules-grammes d'aldéhyde est égal à 1; dx est le nombre d'atomes d'oxygène utilisés pendant l'unité de temps dt, exprimée en minutes.

La concentration de l'aldéhyde est de l'ordre de 15 à 30 millimolécules pour 225 cc. de solution; la concentration des ions cériques est 0,0007 M.

Voici les différentes valeurs de k pour les différentes températures :

TABLEAU I.

Température	$k \cdot 10^7$
0°1	0,7
8,5	1,9
14,8	3,6
16,5	4,2
18,5	5,4
20,5	6,6

On voit ainsi que, dans l'intervalle de température considéré, l'on a sensiblement :

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2,9$$

Faisant intervenir la quantification de l'énergie (2), on obtient pour la variation de k avec la température :

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{H\nu}{RT^2}$$

qui, d'après la théorie radiochimique, permet la détermination de ν. Remarquons ici que ν est une fréquence *apparente*, qui peut être la fréquence vraie si l'on est en présence du cas idéal d'une réaction réellement monomoléculaire, mais qui n'est en général que la fréquence résultante d'une somme d'autres fréquences ν_1, ν_2, etc., correspondant à l'ensemble plus ou moins complexe de réactions auquel on a affaire presque toujours. Ces fréquences élémentaires ν_1, ν_2, etc., ne peuvent d'ailleurs appartenir ici qu'à des radiations infra-rouges, puisque, aux températures considérées, l'intensité du rayonnement ultra-violet est tout à fait nulle.

Les chiffres du tableau I donnent ici :

$$\nu = 1,9.10^{14} \quad \text{soit} \quad \lambda = 1,5\ \mu$$

1° On peut d'abord chercher si cette valeur de λ correspond à une bande d'absorption de l'aldéhyde acétique.

Les données que nous possédons actuellement sur l'absorption

des rayons infra-rouges par l'aldéhyde acétique sont assez incertaines. En fait, jusqu'ici, personne n'a fait de mesures sur l'aldéhyde acétique lui-même; mais Lecomte (3) a mesuré les bandes d'absorption de toute une série d'aldéhydes de la série grasse, et devant la similitude des bandes présentées par les aldéhydes d'un même type, il semble que l'on puisse extrapoler les résultats et admettre comme valables également pour l'aldéhyde acétique, au moins en première approximation, les bandes d'absorption présentées par l'aldéhyde propylique. Le tableau ci-dessous indique quelles sont ces bandes, d'après les mesures de Lecomte et de Marton (4).

TABLEAU II.

λ Marton	λ Lecomte
1,00	»
1,36	»
1,64	»
2,29	»
»	2,93
3,34	»
»	3,52
»	3,70
»	4,24
»	5,90
»	6,55
»	6,95
»	7,26

On voit immédiatement qu'aucune bande d'absorption n'existe pour la valeur $\lambda = 1,5$ calculée plus haut. Tout au plus peut-on constater qu'il se trouve deux bandes pour des valeurs sensiblement multiples : $\lambda = 2,93$ et $\lambda = 5,90$. Mais comme je l'ai fait remarquer plus haut, le fait que la longueur d'onde calculée ne correspond pas à une bande d'absorption ne permet aucune conclusion, puisqu'il ne peut s'agir que d'une fréquence résultante.

Qu'il y ait ou non coïncidence entre le λ calculé et une bande d'absorption, pour savoir si l'infra-rouge est photochimiquement actif, j'ai fait la série d'expériences suivantes :

La solution est placée dans une cuve plate horizontale de 15 mm. d'épaisseur baignant dans la glace pour maintenir une température constante; la réaction est éclairée :

1° Directement, avec l'ensemble des rayons émis par une lampe à arc (110 v. 4 à 5 amp. altern.);

(3) *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1481.
(4) *Zeit. physik. Ch.*, 1925, t. **117**, p. 97.

2° A travers une paroi de verre de 2 mm. d'épaisseur;
3° A travers une couche d'eau de 11 mm. et une paroi de quartz de 2 mm,

Les résultats sont les suivants :

TABLEAU III.

Expériences	Température	k éclairé	k obscur	Δk 0/0
I.............	20,5	11,6	6,6 (1)	70 (3)
II.............	8,5	1,9	1,9 (2)	0
III.............	8,5	6,7	2,0 (2)	235

(1) D'après le tableau I.
(2) Mesuré après extinction de la lampe.
(3) Il a été vérifié qu'il n'y a pas de perte sensible d'aldéhyde par évaporation pendant le temps de l'expérience.

Il ressort de l'examen des chiffres ci-dessus que l'accélération très nette due à l'éclairement de la réaction par l'ensemble des rayons émis par la lampe à arc est provoquée uniquement par les radiations ultra-violettes; les radiations infra-rouges se montrent ici tout à fait inactives, quelque soit leur longueur d'onde.

Ces résultats sont en accord avec ce que nous savons d'autre part (5) de la grande sensibilité à l'ultra-violet de l'aldéhyde acétique; en outre la non-activité photochimique des radiations infrarouges fait que la théorie radiochimique ne semble pas pouvoir s'appliquer ici (6).

N° 163. — La formation des silicates cristallisés en milieu aqueux sous pressions et à températures élevées; par MM. IPATIEFF et B. MOUROMTZEFF.

(3.10.1927.)

Les expériences précédentes ont montré que les réactions en milieu aqueux et sous pression et température élevée, donnent des combinaisons qui s'éliminent dans certaines conditions en cristaux

(5) V. HENRI et R. WURMSER, *Journ. phys.*, 1913, t. 3, p. 305.
(6) On pourrait cependant encore penser que la fréquence infrarouge supposée active appartient à des radiations totalement absorbées par l'eau de la solution avant d'atteindre une molécule d'aldéhyde. Toute action de l'infra-rouge projeté, si l'on peut dire, de l'extérieur, serait ainsi empêchée, alors que les radiations dues à l'état thermique et prenant naissance au sein même du système, sont celles-là même qui agiraient sur les molécules d'aldéhyde.

admirablement développés. Il est évident que le facteur pression joue un rôle primordial dans la formation des cristaux, car la transformation d'un corps amorphe en un corps cristallin est accompagnée d'une augmentation de la densité et d'une diminution du volume. Il est intéressant de trouver les meilleures conditions de la concentration, de température et de pression susceptibles de favoriser le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé.

Des essais antérieurs avec le zinc *(D. ch. G.*, t. **59**, p. 1422, 1926, W. Ipatieff, N. Koudoutchine) ont montré que si on fait agir l'hydrogène sous pression et à température élevée sur un précipité amorphe, obtenu par la réaction entre le silicate de soude et l'acétate de zinc et placé dans un tube en argent, on obtient des cristaux admirablement développés de la composition $ZnSiO^3 3ZnO$. Le but du travail présent est de rechercher l'influence de la pression et de la température sur l'obtention de l'acide silicique et aussi de plusieurs de ses sels. Un nombre considérable de nos expériences faites dans des conditions diverses nous ont montré que la, formation des silicates cristallins se caractérise par une grande complication et qu'il n'est pas toujours possible d'obtenir les mêmes résultats en opérant dans les mêmes conditions.

Nous trouvons l'explication de cette discordance dans la composition des silicates éliminés, dans les conditions par trop grossières de nos opérations. Des petits changements dans les conditions, imperceptibles pour nous, conditionnent la formation d'une nouvelle forme, quoique toujours cristalline mais différente.

Nous admettons aussi comme possible l'hypothèse, suivant laquelle la cristallisation d'un tel ou d'un autre produit peut être influencée par des traces minimes d'un corps quelconque resté dans le tube d'une expérience précédente. Quelque parfait que soit le nettoyage du tube après la réaction il est possible que des traces restent dans le tube métallique qui influent ensuite la marche d'une aussi sensible réaction. Quand nous produisons plusieurs fois dans le même tube la même réaction nous obtenons des résultats assez concordants. Quand nous changeons le tube nous obtenons parfois des produits différents.

Les expériences sont faites avec des gels d'acide silicique et avec ses sels métalliques fraîchement précipités. Remarquons que dans les expériences avec les silicates métalliques le résultat dépend de la séparation du précipité de l'excès de sel qui était employé pour la précipitation; en présence de l'excès de sel on obtient les silicates cristallins, dans le cas contraire le silicate est hydrolysé et on obtient un mélange d'oxyde métallique hydraté et d'acide silicique.

Le gel préparé est émulsionné dans une ample quantité d'eau et on verse le liquide dans un tube en argent; ce dernier est introduit dans la bombe d'Ipatieff pour les pressions élevées, laquelle est remplie, en général, d'hydrogène et quelquefois de gaz carbonique.

L'appareil est chauffé dans un thermostat pendant deux ou trois jours, après quoi on lave la masse formée dans le tube avec l'acide chlorhydrique chaud, pour éliminer les hydrates métalliques, et

ensuite avec l'eau; après ce traitement on obtient souvent un corps tout à fait homogène.

La silice (anhydride silicique). Le gel d'acide silicique fraîchement précipité est transformé en une masse cristalline après un chauffage vers 310-320° sous la pression d'hydrogène de 200 atm., pendant 30-40 heures. Cette masse se présente sous le microscope à faible grossissement comme composée des cristaux : prismes hexagonaux, ou pyramides hexagonales, parfois les deux cristaux sont réunis et forment un corps tout à fait semblable au cristal de roche.

L'analyse confirme la composition SiO^2.

Dans une autre expérience on a employé à la place de l'hydrogène, l'acide carbonique, en maintenant les mêmes conditions et on a obtenu l'*acide silicique* en lamelles transparentes, d'une forme indéterminée :

L'analyse conduit à la formule $5\,SiO^2.2\,H^2O$.

	Trouvé	Calculé pour $5\,SiO^2\,2\,H^2O$
SiO^2	89.46 0/0	89.3 0/0
H^2O	10.50	10.7

Dans l'expérience suivante on a pris une *solution colloïdale de l'acide silicique*, qui était mis à notre disposition par M. J. J. Joukoff. La silice s'élimine dans les conditions mentionnées plus haut. en cristaux bien développés, identiques avec le cristal de roche.

L'analyse confirme la composition SiO^2.

Le silicate de magnésium. Le gel de silicate de soude, précipité par un sel de magnésium et non lavé de l'excès de sel métallique, est chauffé vers 300° sous pression d'hydrogène de 250 atm. pendant 2 jours. L'expérience achevée on lave la masse qui ressemble bien à l'amiante, elle est formée de longs fils entrecroisés qui donnent au toucher la sensation d'un corps gras. Sous le microscope on voit de longues aiguilles fines qui montrent le phénomène de la double réfraction. L'analyse qualitative révèle la présence de MgO, SiO^2 et Na^2O.

Dans les différentes expériences la composition varie, p. ex. :

I.	SiO^2	57.8 0/0	II.	SiO^2	67.1 0/0
	MgO	23.8		MgO	14.8
	H^2O	6.5		Na^2O	9.7

Le silicate de calcium obtenu dans les mêmes conditions que le silicate de magnésium s'élimine sous forme de fines baguettes microscopiques parfois développées ensemble; elles agissent sur la lumière polarisée. L'analyse d'une des préparations a donné les nombres suivants :

SiO^2	85.2 0/0
CaO .... } Na^2O .... }	7.2
H^2O	7.8

Le silicate de manganèse s'élimine en présence d'un excès du sel de manganèse, sous forme de cristaux admirablement développés.

Les expériences étaient faites vers 300° sous la pression de 180 atm. pendant 2 jours. Le précipité obtenu était lavé avec l'acide chlorhydrique pour séparer l'hydrate de manganèse. Sous le microscope, avec une faible amplification, le précipité se présente tout à fait homogène et est composé des minces prismes transparents groupés ensemble sous forme de pinceau qui montrent à un degré élevé la double réfraction.

L'analyse d'une préparation donne les résultats suivants :

SiO^2..........	56.72 0/0	Na^2O..........	4.47 0/0
MnO..........	26.30	H^2O...........	12.43

Mais la composition du silicate de manganèse change dans les différentes expériences et une fois avec un précipité tout à fait homogène on a trouvé seulement 1,2 0/0 MnO. Cette expérience était répétée.

Ce phénomène s'explique sans doute par l'hydrolyse du silicate formé; si on sépare par lavage le gel amorphe de l'excès du sel de manganèse on obtient après chauffage, à cause de l'hydrolyse complète, l'acide silicique. Quand on a pris p. ex. le gel du silicate de manganèse lavé on a obtenu dans les mêmes conditions de pression et température des lames transparentes d'une forme indéterminée qui n'avaient pas la propriété de la double réfraction.

L'analyse a montré la composition $5SiO^23H^2O$.

	Trouvé	Calculé pour $5SiO^23H^2O$
SiO^2................	84.2 0/0	84.7 0.0
H^2O.................	15.7	15.3

Le gel du silicate de zinc ainsi lavé et chauffé dans les conditions mentionnées plus haut, n'a pas donné de cristaux du silicate de zinc de la même composition que précédemment, mais il forme de gros prismes transparents avec des sommets aiguisés et dans lesquels la quantité de l'oxyde de zinc était 7,3 0/0.

A côté des silicates mentionnés on a obtenu dans des conditions pareilles les silicates cristallins d'aluminium et de fer; on continue leur étude.

(Laboratoire de Chimie de l'Académie des Sciences de Leningrad.)

N° 164. — L'élimination des métaux et de leurs oxydes, des solutions salines par l'hydrogène sous pression; par IPATIEFF et W. NIKLAEFF.

(3.10.1927.)

Action de l'hydrogène sur les sels d'étain à température et pressions élevées.

L'action de l'hydrogène sur les solutions aqueuses des sels à températures et pressions élevées conduit assez souvent à l'élimination du métal. C'est le cas des sels de cuivre, d'argent, de plomb,

Tableau I.

T	P atm.	Temps en heures	Produits employés	Produits de la réaction	Analyse quantitative			Réactions qualitatives
					Sn 0/0	Cl 0/0	H^2O 0/0	
300	38	3	$Sn(OH)^4$ + 25 cc. H^2O	Cristaux blancs de $Sn(OH)^2$	77.71	»	11.90	Par chauffage élimination de H^2O
350	50	1	$Sn(OH)^4$ + 25 cc. H^2O	Cristaux d'une faible couleur d'olives $Sn(OH)^2$ + Sn occlus	77.80	»	»	NO^3H 1.2 dégagem[t] de vapeurs nitreuses

Tableau II. — $Sn(SO^4)^2$.

	T	P atm.	Temps en heures	Produits employés	Produits de la réaction	Analyse		Réactions qualitatives
						H^2O 0/0	Sn 0/0	
1	302	162	4	$Sn(SO^4)^2$ 6 gr.	*a*) H^2S *b*) $SnSO^4$ en solution	»	*c*) 78.60 théoriquement pour SnS	Sous l'action de HCl dégagement de H^2S

				+ 25 H²O	gris-noirâtre du polysulfure d'étain		27.05	
3	320	120	12	$Sn(SO^4)^2$ 8 gr. + 25 H^2O	*a)* H^2S *b)* $SnSO^4 2H^2O$ crist. *c)* Quantité cousidér. d'acide α-méta-stann. H^2SuO^3	*b)* 13.89 théoriquement 14.38	*b)* 47.30 Sn théoriquement $SnSO^4 2H^3O$ 47.35	Par transformation de α-H^2SnO^3 en K^2SnO^3 on trouve 31.36 0/0 K et théor. 31.93 0/0 K
4	365	165	2	$Sn(SO^4)^2$ 8 gr. + 25 H^2O	*a)* Su métallique *b)* Peu de l'hydrogel α-H^2SnO^3 *c)* SnS	"	.	"
5	344	240	2	$Sn(SO^4)^2$ 8 gr. + 1 cc. SO^4H^2 (1.84) 24 cc. H^2O	*a)* H^2S *b)* Un peu d'acide libre *c)* Cristaux $SuSO^4 2H^2O$	"	*c)* 47.23 théoriquement $SnSO^4 2H^2O$ 47.35	"
6	340	240	2	$Sn(SO^4)^2$ 5 gr. + 5 gr. ($CuSO^4$ 5 H^2O) + 25 H^2O	*a)* H^2S *b)* Cristaux (aiguilles) incolore de longueur 3 mm. de $SnSO^3$ *c)* CuS cristaux gris-noirâtres	"	*b)* 60.02 théoriquement pour $SnSO^3$ 59.2	Réaction pour le sulfite d'étain en milieu acide

TABLEAU III. — $SnCl^4$.

	T	P atm.	Temps en heures	Produits employés	Produits de la réaction	Analyse Sn 0/0	Analyse Cl 0/0	Analyse H^2O 0/0	Réactions qualitatives
2	170	110	3,5	$SnCl^4$ 8 gr. + 25 cc. H^2O	*a*) En solution $SnCl^2$ par l'évaporation précipité d'aiguilles incolores $SnCl^2 2H^2O$ *b*) Environ 2 gr. $Sn(OH)^2$ cristaux faiblement colorés en vert d'olive	*b*) 77.55 théoriquem^t 77.73	*a*) 31.68 théoriquem^t $SnCl^2 2H^2O$ 31.34	*b*) 11.70 théoriq^t 11.78	*a*) Par chauffage élimination de H^2O *b*) Par chauffage donne SnO^2
2	288	150	4	$SnCl^4$ 8 gr. + 25 cc. H^2O récipient en quartz	*a*) Solution $SnCl^2$ *b*) SnO^2 anhydre incolore avec des inclusions de Sn métallique	*b*) 78.40 théoriquem^t 78.76	»	»	*b*) Insoluble dans les acides; par calcination change pas le poids
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		

3	305	175	2	+ 25 cc. H^2O récipient en argent	*b*) Cristaux jaunâtre SnO^2, contiennent moins de 1 0/0 Ag	théoriquem[t] 78.76	théoriquem[t] 31.34	»	et oxyde de Sn
4	320	200	12	$SnCl^4$ 18 gr. + 25 cc. H^2O	*a*) Presque toute la quantité en solution $SnCl^2$ par évaporation (? précipitation des aiguilles de $SnCl^2 2H^2O$ *b*) Environ 0gr,6 $Sn(OH)^2$	»	»	»	»
5	380	260	4	$SnCl^4$ 8 gr. + 25 cc. H^2O + AgCl 4 gr.	*a*) Ag métallique *b*) Cristaux de AgCl *c*) Cristaux faiblement colorés en vert olive avec des inclusions de Sn métallique	*c*) 70.01 théoriquem[t] $Sn<^{OH}_{Cl}$ 69.28	»	»	Réactions sur Cl et Sn

de nickel et d'autres métaux. L'action de l'hydrogène sur les sels d'acides minéraux, comme : phosphates, antimoniates, conduit à l'élimination du métalloïde, comme nous l'avons démontré dans un travail précédent *(D. ch G.*, t. **59**, p. 1412, 1921); cette élimination est la plus facile pour l'antimoine.

Dans le travail présent, nous avons étudié l'action de l'hydrogène sur les sels d'étain et nous supposions qu'il faudrait des températures et des pressions élevées pour arriver jusqu'au métal.

Les essais avec les sels d'étain étaient effectués dans des tubes en verre ou en quartz fermés non hermétiquement et mis dans la bombe du système Ipatieff.

Puisque les sels d'étain sont facilement hydrolysables même à température ordinaire, les premiers essais étaient faits sur l'hydrate d'étain $Sn(OH)^4$ fraîchement précipité et lavé. Les résultats sont réunis dans le tableau I.

Comme on le voit déjà à 300° et sous des pressions pas très élevées l'hydrate stannique se réduit en $Sn(OH)^2$ (pour $Sn(OH)^2$ 77,73 0/0 Sn), ensuite la réduction se poursuit jusqu'à l'étain métallique suivant l'équation :

$$Sn(OH)^4 + H^2 = Sn(OH)^2 + 2H^2O$$

$$Sn(OH)^2 + H^2 = Sn + 2H^2O$$

On a procédé alors à la réduction du sulfate et du chlorure d'étain. Les données sont réunies dans les tableaux II et III.

La dissolution d'hydrate stannique dans l'acide sulfurique était réduite par l'hydrogène à 300° d'abord en sulfate stanneux qui se trouve dans la solution, ensuite en sulfure stanneux qui cristallise en belles aiguilles noires $\left(d\frac{15}{15} = 5,4\right)$:

Les réactions :

(1) $$Sn(SO^4)^2 + H^2 = SnSO^4 + SO^4H^2$$

(2) $$SnSO^4 + SO^4H^2 + 8H^2 = SnS + H^2S + 8H^2O$$

sont presque complètes (jusqu'à 95,5 0/0).

Une faible augmentation de la température jusqu'à 310° (2ᵉ expérience) suffit pour dissocier l'eau et parmi les produits de la réaction (en plus de l'eau, $SnSO^4$ en solution) on obtient un polysulfure d'étain :

(1) $$nH^2S \rightleftarrows nH^2 + nS$$

(2) $$SnS + nS = SnS^{n+1}$$

Après le lavage au sulfure de carbone le sulfure d'étain contient peu d'étain et l'analyse conduit à la formule SnS^{10}.

La troisième expérience faite à une température encore plus élevée (320°) et sous une pression moins forte, montre un phénomène très intéressant : il se forme l'acide α-méta-stannique. Par filtration de ce produit le papier-filtre devient complètement transparent

Ce phénomène doit être étudié davantage pour déterminer les conditions de la formation d'une solution colloïdale de l'acide α-méta-stannique. Il est évident que joue ici à côté du développement de la réaction, l'action acide de l'eau, que nous avons déjà trouvée au cours de nos recherches sur l'oxyde de phosphore et aussi du fer (*D. ch. G.*, t. **59**, p. 1412, 1926). Cette action est représentée par l'équation suivante :

$$Sn(OH)^2 + OHH = H^2SnO^3 + H^2$$

Si on augmente encore la température et la pression (exp. n° 4) on voit qu'il y a élimination d'étain métallique, une faible quantité d'acide α-méta-stannique et du sulfure d'étain.

Pour élucider l'action de l'anion de l'acide sulfurique sur le sulfate stannique on ajoutait 1 cc. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$) (5e expérience).

Comme on pouvait s'y attendre d'après les essais analogues avec les sels du cuivre, une quantité importante de l'acide sullurique doit retarder l'élimination du métal. L'expérience confirme ces provisions, la réaction s'arrête au aulfate stanneux. Une partie de l'acide sulfurique est réduite en hydrogène sulfureux et soufre.

La même action retardatrice était remarquée quand on remplaçait l'acide sulfurique par un sulfate-sulfate de cuivre (exp. n° 6).

L'analyse montre que le sulfate stanulque est réduit jusqu'au sulfite stannique lequel cristallise de la solution aqueuse en beaux cristaux incolores dont la longueur devient 3 mm. Le suliate de cuivre est réduit jusqu'au sulfure de cuivre. Cette expérience doit être répétée pour éclaircir l'action d'autres sulfates sur la marche de la réaction.

Les expériences faites sur l'action d'hydrogène sur la solution du chlorure stannique sont réunies dans le tableau 3.

L'action de l'hydrogène sur la solution du chlorure d'étain à 270° (exp. n° 1) est la réduction du $SnCl^4$ en $SnCl^2$ (environ 75 0/0) — 25 0/0 en poids s'élimine sous forme d'un précipité cristallin de $Sn(OH)^2$.

Le chlorure stanneux s'élimine, par l'évaporation de la solution saturée d'acide chlorhydrique, sous forme d'aiguilles incolores $SnCl^2\,2H^2O$.

Quand on augmente la température jusqu'à 280-300° (exp. 2 et 3) on constate l'élimination de la solution d'oxyde stannique, sous forme de morceaux blancs mal cristallisés $\left(d\frac{16}{16} = 6,75\right)$ quand on emploie des tubes en quartz et sous forme de cristaux jaunes du « minerai d'étain » très ressemblant *au « minerai » naturel*, avec des occlusions (moins de 1 0/0) d'argent métallique. La densité $d\frac{16}{16} = 6,9$ correspond bien avec les nombres donnés dans la minéralogie pour le « minerai » d'étain.

Puisque à 270° l'hydrogène élimine de la solution l'oxyde hydraté et à température plus élevée l'oxyde anhydre, nous sommes obligés d'expliquer cette réaction comme précédemment par la

réaction acide de l'eau. L'étain métallique commence à s'éliminer déjà vers 280° mais l'élimination est limitée par l'action acide de l'eau.

L'expérience n° 4 est intéressante par le fait que, même à 320° et d'une solution très concentrée en chlorure stannique, la presque totalité est transformée en chlorure stanneux et seulement une partie négligeable en hydrate stanneux, lequel précipite comme dépôt.

L'addition d'un excès d'anion, introduit sous forme d'un autre chlorure, a une influence sur la marche de la réaction. Deux chlorures (exp. n° 5), le chlorure stannique et le chlorure d'argent (lavé) étant chauffés vers 380° (260 atm. pression), ont éliminé deux métaux : l'argent et l'étain en quantité très faible, la majeure partie était éliminée sous la forme des cristaux de chlorure d'argent et des cristaux de chlorure basique d'étain probablement, car l'analyse conduit à la formule $Sn<^{OH}_{Cl}$. Ces derniers cristaux contiennent l'étain métallique occlus.

Il est intéressant de remarquer que les cristaux de chlorure d'argent sont stables à la lumière, car pendant plus d'un mois qu'ils étaient enfermés dans un verre transparent on n'a constaté aucun noircissement.

Pour conclure nous remarquons, comme nous l'avons fait avant, qu'il est plus difficile d'éliminer le métal, par l'hydrogène sous pression, des chlorures correspondants. Du chlorure et du sulfate d'étain on élimine l'étain vers 300°, mais en quantité relativement faible.

(Leningrad, Institut Chimique de l'Acad

N° 165. — Sur l'hydrogénation des corps à doubles liaisons conjuguées; par M. G. VAVON.

(24.10.1927.)

Dans un mémoire récent (1), M. Gillet, rapprochant l'étude des corps à double liaisons conjuguées, faite par lui en 1922, d'un mémoire publié sur le même sujet par M. Jakès et moi en 1927 (2), indique avoir formulé avant nous certaines de nos conclusions, et écrit :

« En juillet 1925 et janvier 1927 M. Vavon écrit et démontre par « de très ingénieuses recherches que le système de doubles liaisons « conjuguées n'entraîne pas une facilité d'hydrogénation par le noir « de platine (ou de palladium) et ne permet pas l'hydrogénation « en 1.4. Il y a donc, le plus souvent, *opposition nette à ce point « de vue entre la méthode catalytique et les méthodes à l'hydrogène « naissant*. En 1922 (3) j'écrivais : la forme $R.CH^{2}-CH:CH.CH^{2}-R$ « est effectivement la forme obtenue toujours par hydrogénation

(1) A. Gillet. *Bull.* 1927, t. 41, p. 928.
(2) G. Vavon et M. Jakès. *Bull.*, 1927, t. 41, p. 81.
(3) A. Gillet. *Bull.*, 1922, t. 31, p. 373.

« du système conjugué, *mais seulement par l'amalgame de sodium,* « *à l'exclusion des autres agents d'hydrogénation* ».

M Gillet rappelle ensuite l'interprétation qu'il a donné de l'hydrogénation en 1.4, interprétation qui conduit au rejet de la théorie des valences partielles de Thiele : l'hydrogénation en 1.4 ne se ferait pas directement; elle serait due à la migration d'un atome d'hydrogène du dérivé sodé formé intermédiairement par addition de 2 Na en 1.2 selon le schéma.

$$>C{=}CH{-}CH{=}C< \; + 2Na \; \rightarrow$$

$$>CNa{-}CHNa{-}CH{=}C< \; \rightarrow \; >CNa{-}CNa{=}CH{-}CH<$$

Cette ingénieuse interprétation est basée essentiellement sur l'hypothèse que *seul* le sodium peut donner l'hydrogénation en 1.4, *à l'exclusion des autres agents d hydrogénation.*

Or, cette hypothèse n'est pas en complet accord avec les données bibliographiques : si beaucoup d'hydrogénations en 1.4 ont été effectuees par le sodium ou son amalgame il en est d'autres qui l'ont été par le zinc et l'acide acétique ou par l'amalgame d'aluminium et l'éther humide.

Bayer (4), dans ses travaux classiques sur les acides hydrotéréphtaliques, écrit : « Si l'on traite l'acide dichloromucouique avec l'acide acétique et la poudre de zinc, non seulement les 2 atomes de chlore sout remplacés par de l'hydrogène, mais il y a en même temps addition de 2 atomes d'hydrogène, avec formation du même acide hydromuconique que par action de l'amalgame de sodium. Il en est de même pour l'acide Δ-1.3-dihydrotérephtalique qui, déjà après un court chauffage avec l'acide acétique et la poudre de zinc, se transforme en acide Δ_2 tétrahydrophtalique.

$$CO^2H{-}CH{=}CCl{-}CCl{=}CH{-}CO^2H \rightarrow CO^2H{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}CO^2H$$

[Schéma : acide $\Delta_{1,3}$ dihydrotéréphtalique (cycle à deux doubles liaisons, substitué par deux CO²H en para) → acide tétrahydrotéréphtalique (cycle à une double liaison, deux CO²H)]

CO²H … CO²H → CO²H … CO²H

« Cette propriété de l'acide $\Delta_{1,3}$ dihydrotéréphtalique est d'autant plus étonnante que ni l'acide téréphtalique ni aucun des acides hydrotéréphtaliques ne sont réduits par le zinc et l'acide acétique. »

Thiele (5), dans ses recherches sur les dérivés du fulvène a montré que l'hydrogénation de ces corps par l'amalgame d'aluminium et l'éther humide conduit à un dihydrure, auquel il attribue la formule résultant d'une addition en 1.4. C'est en particulier le cas du

(4) Baeyer. *Annalen*, 1889, t. **251**, p. 279.
(5) Thiele. *Annalen*, 1906, t. **347**, p. 250.

benzylidène-indène, de l'acide benzofulvène-carbonique, du cinnamylidène-fluorène :

CH-C^6H^5 → CH^2-C^6H^5 CH-CO^2H CH^2-CO^2H

CH-CH=CH-C^6H^5 → CH=CH-CH^2-C^6H^5

M. C. Courtot (6), au cours d'une étude dans la série des fulvènes, a fixé, par l'amalgame d'aluminium et l'ether humide, 2 H sur le paraméthoxybenzofulvène ainsi que sur le diphénylbenzofulvène et démontré nettement que l'hydrure formé résultait d'une addition en 1.4 :

CH-C^6H^4-OCH^3 → CH^2-C^6H^4-OCH^3

C (C^6H^5, C^6H^5) → CH (C^6H^5, C^6H^5)

Je rappellerai d'autre part les 2 faits suivants établis dans notre précédent mémoire :

1° On n'a pas d'exemple d'hydrogénation en 1.4 des systèmes conjugués par les méthodes catalytiques.

2° Le système conjugué n'apporte pas de facilité particulière à l'hydrogénation catalytique, comme il le fait vis-à-vis des procédés au sodium, à l'amalgame d'aluminium, au zinc et acide acétique.

Ces faits, joints aux exemples précités, mettent en évidence la différence nette qui existe entre les 2 phrases juxtaposées plus haut ainsi qu'entre les conclusions de M. Gillet et les nôtres.

En résumé, c'est entre les méthodes catalytiques et les méthodes à hydrogène naissant et non entre le sodium et les autres agents d'hydrogénation qu'apparaît la différence dans les résultats obtenus sur les systèmes conjugués.

Tout essai d'interprétation de l'hydrogénation en 1.4 doit tenir compte de ce fait.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

(6) C. Courtot. *Annales de Chimie*, 1916, t. 5, p. 77 et 79.

N° 166. — Sur un mode de formation singulier des hydrazones de l'éther acétylacétique-γ-chloré; par G. FAVREL.

(13.10.1927.)

Dans une note antérieure, j'ai montré que l'acétone monochlorée réagissait, en solution acétique, sur les hydrates diazoïques comme le font les β-dicétones ou les acides β-cétoniques.

La constitution des corps que j'ai décrits s'est trouvée nettement établie par le fait qu'ils sont identiques à ceux qu'il est possible d'obtenir par la méthode de Dieckmann et Platz et appliquée par ces auteurs à la préparation de la phénylhydrazone du chlorure de pyruvile.

Or, leur méthode consistant à faire réagir l'acétylacétone chlorée α sur les diazoïques, il est certain que les corps obtenus dans ces réactions sont des hydrazones chlorées sur le carbone hydrazonique et dérivant théoriquement d'un chlorure acide (chlorure de pyruvile); sans quoi on ne pourrait s'expliquer l'élimination du groupe CH^3CO de l'acétylacétone chlorée α à l'etat d'acide acétique.

Puisque l'acétone monochlorée fournit, avec les hydrates diazoïques les mêmes corps que ceux qui résultent de la condensation de ces derniers avec l'acétylacétone chlorée α, on peut attribuer cette propriété, comme j'en ai émis l'idée, à ce que le groupe CH^2 de l'acétone monochlorée se trouve relié à deux radicaux électronégatifs et a, par suite, des propriétés tout au moins voisines de celles qu'il possède dans les β-dicétones ou les acides β-cétoniques.

Si cette idée est exacte, il paraît possible que les corps qui dérivent de l'acétone monochlorée par remplacement du groupe CO par un autre radical électronégatif, possèdent les mêmes propriétés que celle-ci.

C'est dans cet ordre d'idées que j'ai étudié l'action des hydrates diazoïques sur le monochloracétate d'éthyle.

Les essais ont été pratiqués de la manière suivante :

Un dixième de molécule de chlorure de diazobenzène dissous dans 400 cc. d'eau a été transformé en hydrate par addition d'un excès d'acétate de soude dissous dans 100 gr. d'eau, puis ensuite de la quantité équimoléculaire de monochloracétate d'ethyle et le tout a été abandonné à zéro pendant 24 heures et soumis à de fréquentes agitations.

Le précipité fortement coloré, de consistance semi-fluide qui s'est alors déposé est séparé puis dissous, à chaud, dans l'alcool à 75 degrés centésimaux.

Il se dépose, par refroidissement et évaporation, un précipité de couleur jaune souillé encore par des matières goudronneuses.

En jetant ce précipité sur une plaque poreuse et le faisant de nouveau cristalliser quelques heures après on finit par l'obtenir pur. Dans cet état, il fond à la température de 91-92°. Ce point de fusion est notablement différent de celui de la phénylhydrazone du

chloroxalate d'éthyle obtenu antérieurement (1) par un procédé très simple et qui aurait pu prendre naissance d'après la réaction :

$$CH^2Cl\text{-}CO^2C^2H^5 + OHN{=}NC^6H^5 = \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{=}N\text{-}NHC^6H^5 + H^2O$$

Les cristaux obtenus diffèrent du reste de ceux de ce dernier corps par leur plus grande solubilité dans l'alcool concentré ainsi que par leur forme extérieure qui est celle d'aiguilles prismatiques allongées; contrairement à ceux de la phénylhydrazone du chloroxalate d'éthyle qui se présentent sous la forme de tables rhomboïdales relativement volumineuses.

Analyses. — I. $0^{gr},3824$ de substance ont donné : CO^2, $0^{gr},7509$; H^2O, $0^{gr},1745$. — $0^{gr},3923$ ont donné V : $35^{cc},4$; *t*. 15 H. — III. $0^{gr},5145$ ont donné : AgCl. $0^{gr},2736$. — Trouvé : C 0/0, 53,54; H 0/0. 5,07; N 0/0, 10,58; Cl 0/0, 13,15. — Calculé pour $C^{12}H^{13}O^3N^2Cl$: C 0/0, 53,63; H 0/0, 4,84; N 0/0, 10,43; Cl 0/0, 13,22.

Poids moléculaire. — Subst., 1,6939; acide acétique 42,1045; $\Delta = 0,595$.

Poids moléculaire trouvé : 265.

Poids moléculaire calculé pour : $C^{12}H^{13}O^3Az^2Cl$: 268,5.

Des analyses qui précèdent, il résulte que les cristaux fondant à 92-93° ont une composition qui correspond à celle de la phénylhydrazone de l'acétylacétate d'éthyle-γ-chloré ($C^{12}H^{13}Az^2O^3Cl$) préparé déjà par une autre méthode (2) et dont ils ont sensiblement le poids moléculaire. Du reste, ces mêmes cristaux dissous dans l'alcool, puis additionnés de la quantité équimoléculaire d'alcoolate de sodium donnent naissance à un précipité cristallin ayant le même point de fusion que le phényl-isopyrazolone-carbonate d'éthyle obtenu antérieurement (3) et donnant comme ce dernier, en solution alcoolique, une coloration bleue par addition de perchlorure de fer dilué.

La condensation des hydrates de diazotoluène ortho ou para avec le monochloracétate d'éthyle donne tout aussi facilement les hydrazones correspondantes de l'acétylacétate d'ethyle-γ-chloré qui ont été identifiées par leur analyse et leur point de fusion

Les rendements dans tous ces essais ont été faibles et n'ont pas dépassé 15 0/0 du poids du monochloracétate d'éthyle employé. Il ne saurait être question, pour expliquer ces résultats que rien ne pouvait faire prévoir, d'incriminer la pureté de l'acétate d'éthyle monochloré employé, car il passe en entier à la distillation sous la pression atmosphérique (756°) à la température de 143°.

De plus, les solutions alcooliques de cet éther dans l'alcool ne se colorent pas en rouge violacé par addition de quelques gouttes de perchlorure de fer étendu tandis que cette réaction se produit avec du monochloracétate d'éthyle contenant même moins de 1/100 d'acétylacétate d'éthyle-γ-chloré.

(1) Favrel, *C. R. Ac. Sc.*, 1902, t. 134, p. 1312.
(2) Favrel, *C. R. Ac. Sc.*, t. 135.
(3) Favrel, *C. R. Ac. Sc.*, 1913, t. 156, p. 1912.

Dès lors, il faut admettre que la production des hydrazones de l'acétylacetate d'ethyle-γ chloré dans les essais précités est due à la formation préalable d'acétylacétate d'ethyle-chloré-γ par condensation du monochloracétate d'éthyle avec lui-même, suivant un mécanisme inconnu.

Il est à noter que Wislicenus (4) a pu provoquer déjà la condensation du monochloracétate d'éthyle et obtenir ainsi l'acétylacétate d'éthyle dichloré α.γ par l'action de C^2H^5ONa et sans que le chlore de l'éther monochloracétique soit sensiblement remplacé par le groupement OC^2H^5.

En résumé, le monochloracétate d'éthyle, bien qu'ayant comme l'acétone monochlorée un groupe CH^2 compris entre deux radicaux électronégatifs, ne réagit pas de la même manière sur les hydrates diazoïques.

N° 167. — Etude de quelques dérivés de l'acétone-oxalate d'éthyle; par G. FAVREL et Jean CHRZ.

(13.10.1927.)

On sait que les β-dicétones ou les acides β-cétoniques mis en présence du sodium donnent facilement naissance à des dérivés sodés capables de réagir sur les iodures alcooliques et d'engendrer ainsi des dérivés alcoylés correspondants.

Il semble dès lors bien probable que l'acétone-oxalate d'éthyle sodé, forme sous laquelle Claisen et Stylos (1) ont obtenu l'acétone-oxalate d'éthyle, doit posséder les mêmes propriétés. Il ne paraît cependant pas qu'il en soit toujours ainsi, si on s'en réfère aux travaux de Kötz et Leimien (2).

Ces auteurs disent, en effet, avoir obtenu le dérivé méthylé et le dérivé éthylé de l'acétone-oxalate d'éthyle par cette méthode; tandis que, dans les mêmes circonstances, l'iodure d'allyle et le chlorure d'albenzyle ont donné, respectivement, de l'allylacétoue et de la benzylacétone.

Ces anomalies nous ont paru assez intéressantes pour mériter d'être étudiées de nouveau.

En suivant scrupuleusement les indications de Kötz et Leimien, il n'a été possible d'isoler ni le dérivé méthylé, ni le dérivé éthylé de l'acétone-oxalate d'éthyle, dont les poiuts de fusion et d'ébullition sont cependant indiqués par ces auteurs et sont du reste peu différents de celui de l acétone-oxalate d'éthyle.

Par contre, nous avons observé constamment, que le mélange d'acétone-oxalate d'éthyle sodé et d'iodure alcoolique noircissait deja fortement lorsqu'il était porté à la température de 60 à 70° et que, par la suite, cette coloration (signe d'une décomposition profonde) ne faisait que s'accentuer si on portait la température à 120°, comme l'indiquent ces auteurs.

(4) Wislicenus, *D. ch. G*., 1910., t. **43**, p. 3528.
(1) Claisen et Stylos, *D. ch. G.*, 1887, t. **2**, XX, p. 2188.
(2) Kötz et Leimien, *J. f. prakt. Ch.*, 1914, t. **30**, p. 387.

Du résidu, nous n'avons jamais pu isoler qu'une petite quantité d'acétone-oxalato d'éthyle qui a été identifié, non seulement par ses constantes physiques mais aussi par les dosages du carbone et de l'hydrogène. Après plusieurs essais différents, dont il est inutile de donner le détail, pratiqués avec tout le soin désirable et toujours infructueux, nous croyons qu'il n'est pas plus possible d'obtenir les dérivés méthylés ou éthylés de l'acétone-oxalate d'éthyle que les dérivés allylés, benzylés ou d'autres dérivés alcoylés de ce même corps, mais que ces réactions fournissent (bien que d'une façon inconstante) leurs produits de décomposition; c'est-à-dire les homologues supérieurs de l'acétone (allylacétone, benxoylacétone, etc.).

Il est très facile, par contre, d'obtenir les dérivés acidylés de l'acétone-oxalate d'éthyle, comme le montre l'exemple suivant :

Acétylacétone-oxalate d'éthyle.

Un vingtième de molécule de sodium acétone-oxalatc d'éthyle, bien sec et exempt d'alcool, est introduit dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux avec 25 cc. d'éther anhydre, puis additionné peu à peu, par le sommet du réfrigérant, de la quantité équimoléculaire de chlorure d'acétyle dilué dans de l'éther anhydre.

Le mélange est agité fréquemment pendant trois jours, sans chauffage et en évitant la rentrée d'air humide dans le ballon qui contient le mélange.

Finalement, le mélange additionné d'eau distillée est épuisé à l'éther et fournit un liquide résiduel d'évaporation qui passe à la distillation, à la température de 127-129°, sous la pression de 20 à 25 millimètres (température du bain d'huile 180°).

Le liquide incolore obtenu a une composition centésimale correspondant à l'acétylacétone-oxalate d'éthyle qui aurait fixé les éléments d'une molécule d'eau et dont la constitution serait :

$$\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix} \Big> CH-C \Big< \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} - COC^2H^5$$

Ce résultat n'a rien de surprenant car on sait que les aldéhydes ou les cétones dont le groupe CO est voisin d'un radical électro-négatif, se conduisent de cette manière. C'est ainsi, par exemple, que le chloral anhydre, le mésoxalate d'éthyle, le glyoxylate d'éthyle et bien d'autres corps du même genre fixent une molécule d'eau.

Nous avons du reste pu obtenir ce même corps par une autre méthode consistant à faire agir le chloroxalate d'éthyle sur l'acétylacétone sodée, dans les mêmes conditions que précédemment, et qui contient les éléments d'une molécule d'eau fixés sur le groupe CO relié à $CO^2C^2H^5$.

L'acétylacétone-oxalate d'éthyle refroidi à zéro se prend en une masse cristalline qui fond ensuite entre 2 et 3 degrés.

Il est peu soluble dans l'eau et beaucoup plus dans l'alcool.

Sa solution fournit avec le perchlorure de fer une ooloration

rouge intense qui montre que le corps dissous est partiellement énolisé. De plus, il fournit avec la solution d'acétate de cuivre un précipité cristallin verdâtre. Enfin, l'acétylacétone-oxalate d'éthyle réagit sur l'hydrate de diazobenzène en solution acétique et à la température de zéro.

Le précipité qui se dépose au bout de quelques heures, purifié par cristallisation dans l'alcool, fournit des cristaux dont le point de fusion est 112-114° et ont la composition centésimale de la phénylhydrazone de l'acétone-oxalate d'éthyle dont la formation est accompagnée de la mise en liberté d'nne molécule d'eau et d'acide acétique; ce corps ayant été décrit précédemment par nous (3).

La production de ce corps dans ces circonstances montre, sans qu'il soit nécessaire d'insister, qu'il a la constitution d'une hydrazone et que, par suite, l'action de l'acétone-oxalate d'éthyle sur les diazoïques fournit toujours des corps ayant cette même constitution.

On arrive du reste à des conclusions du même genre par l'étude de l'action des diazoïques sur l'acétone-oxalate d'éthyle-chloré-3.

Nous avons obtenu facilement ce dernier, dont on ne trouve pas trace dans la littérature chimique, par l'action de 1/10 de molécule d'acétone-oxalate d'éthyle dissous dans 20 cc. de benzène sur la quantité équimoléculaire du chlorure de sulfuryle ajouté goutte à goutte dans le premier de ces corps et en évitant que la température s'élève au-dessus de zéro.

Le mélange, qui dégage simultanément du gaz chlorhydrique et de l'anhydride sulfureux, est abandonné pendant trois heures dans le mélange de glace et de sel marin. Il est ensuite débarrassé de la majeure partie de HCl resté en solution par passage d'un courant d'air prolongé, lavé à l'eau et distillé dans le vide.

Il passe à la distillation entre 115 et 118° sous une pression de 25 millimètres et constitue un liquide de couleur légèrement jaune et ayant bien la composition du corps cherché, comme le montre l'analyse suivante :

Analyse. — 0gr,5001 de substance ont donné AgCl, 0gr,8745. — Trouvé : Cl 0/0, 18,43. — Calculé pour $C^7H^9O^4$: Cl 0/0, 18,38.

L'acétone-oxalate d'éthyle-monochloré-3, est peu soluble dans l'eau mais fournit néanmoins, par agitation avec une solution d'acétate de cuivre, un précipité vert cristallin du dérivé cuprique correspondant.

Il fournit de plus, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge qui indique qu'il est au moins partiellement énolisé.

Quant à la place que l'atome de chlore accupe dans la molécule, elle est indiquée par la manière dont ce corps réagit sur les diazoïques et en particulier sur l'hydrate de diazobenzène.

Si, en effet, on mélange des quantités équimoléculaires d'acétone-oxalate d'éthyle chloré (préparé comme il a été dit) et d'hydrate de diazobenzène, en solution acétique et maintenu à zéro, on voit

(3) Favrel et Chrz, *Bull. Soc. chim. France*, 1925.

apparaître, peu de temps après, un précipité floconneux qui augmente très notablement avec le temps.

Ce précipité recueilli 24 h. après, puis lavé et séché, cristallise de sa solution chaude dans l'alcool et fournit ainsi de belles aiguilles jaunes qui fondent entre 135 et 136° et ont la composition de la phénylhydrazone du chlorure de pyruvile qui se produit suivant la réaction :

$$\begin{matrix} CH^3\text{–}CO \\ C^2H^5CO^2\text{–}CO \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} + OH\text{–}N{=}NC^6H^5 = \begin{matrix} CH^3\text{–}CO\text{–}CCl \\ \| \\ C^6H^5NH\text{–}N \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Analyse. — 0gr,4213 de substance ont donné AgCl, 0gr,306. — Trouvé : Cl 0/0, 17,94. — Calculé pour $C^9H^9Az^2OCl$: Cl 0/0, 18,06.

En suivant une marche tout à fait semblable à la précédente, nous avons pu obtenir tout aussi facilement, par l'action de deux molécules de chlorure sulfuryle sur une d'acétone-oxalate d'éthyle, le dérivé dichloré. Ce corps, qui n'a pas encore eté signalé, passe à la distillation à 128-129° sous une pression de 25 millimètres.

Analyse. — I. 0gr,4835 ont donné AgCl, 0gr,6050. — II. 0gr,3236 ont donné H^2O, 0gr,1806; CO^2, 0gr,4406. — Trouvé : I. Cl 0/0, 30,90. — II. Cl 0/0, 37,12; H 0/0, 3,72. — Calculé pour $C^7H^8O^4Cl^2$: Cl 0/0, 34,28; C 0/0, 37,00; H 0/0, 3,52.

Le dichloracétone-oxalate d'éthyle est un liquide coloré en jaune pâle, d'une odeur pénétrante insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool

Agité avec la solution d'acétate de cuivre, il fournit un précipité cristallin vert d'une combinaison cuprique semblable à celle obtenue, dans les mêmes circonstances, avec le dérivé monochloré.

De plus, l'addition de perchlorure de fer donne une coloration rouge.

De là, il faut conclure que l'un des atomes de chlore de ce dérivé dichloré occupe la même position que dans le dérivé monochloré, tandis que le deuxième remplace un atome d'hydrogène du groupement CH^3 terminal.

On s'explique, dès lors, que le dérivé dichloré puisse être, partiellement au moins, énolisé et fournir une coloration rouge par addition de chlorure ferrique.

Il est intéressant de remarquer, que le chlorure de sulfuryle réagit différemment sur l'acétylacétone de même que sur les éthers acétylacétiques et donne naissance à des derivés dichlorés dans lesquels les deux cétones de chlore seraient, d'après les auteurs, fixes sur le même atome de carbone en α.α.

En résumé :

L'acétone-oxalate d'éthyle possède la plupart des propriétés des β-dicétones,

Il en diffère, cependant, par son inaptitude à fournir des dérivés alcoylés, quand on met son dérivé sodé en présence des iodures ou

des sulfates alcooliques. De plus, la constitution du dérivé dichloré n'est pas la même que celle qui est attribuée aux dérivés de même nature de l'acétylacétone ou des éthers acétylacétiques.

Enfin, il convieut de rappeler que l'acétone-oxalate d'éthyle se condense avec les diazoïques, même en milieu très fortement chlorhydrique (4) et engendre ainsi des hydrazones.

N° 168. — Sur la tautomérie des dicétones α; par MM. Charles DUFRAISSE et Henri MOUREU.

(14.6.1927.)

Partie théorique.

Du point de vue de la tautomérie, il paraît exister une différence essentielle entre les dicétones α et les dicétones β ; tandis que l'on cite ces dernières comme exemple classique de corps présentant ce phénomène, l'on ne mentionne même pas pour les dicétones α la possibilité de donner des formes tautomères.

En fait, alors que l'on est abondamment documenté sur la tautomérie des dicétoues β, les renseignements font défaut sur celle des dicétones α, à part quelques indications, d'ailleurs fort intéressantes, récemment fournies sur le phénylbenzylglyoxal et certains de ses dérivés nucléaires (1).

Ayant observé le phénomène à l'occasion de nos recherches sur les dicétones α (2) nous en avons entrepris l'étude : voici les résultats de nos premières expériences :

1° L'*isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal*. Le phénylbenzylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-C^6H^5, comme sou isomère de position le dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5 (3), est une substance dimorphe (1) ; cristallisé sous l'une ou l'autre forme, le produit constitue vraisemblablement l'un des isomères stéréochimiques de l'α-oxybenzalacétophénone C^6H^5-CO-C(OH)=CH-C^6H^5. Voici les raisons qui militeut en faveur de cette hypothèse.

Abandonné à lui-même à l'air libre, il s'autoxyde rapidement en donnant de l'aldéhyde benzoïque.

L'une des particularités les plus intéressantes du phénylbenzylglyoxal est la faculté qu'il possède de donner des sels métalliques très variés. Nous rappellerons tout d'abord le sel de fer brun verdâtre intense déjà signalé par Widman. Le sodium l'attaque à froid, en présence d'éther absolu, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sel de sodium soluble, coloré en rouge pourpre.

(4) FAVREL et C. H. R. Z. *Bull. Soc. chim. France*, 1925.

(1) O. WIDMAN, *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 484 ; H. JÖRLANDER, *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 406-420.

(2) Ch. DUFRAISSE et H. MOUREU, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 99; *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1370.

(3) Ch. DUFRAISSE et A. GILLET, *Ann. Ch.*, (10), 1926, t. 6, p. 295-312.

D'autres sels métalliques diversement colorés ont été préparés (sels de cuivre, uranium, zinc, plomb, antimoine, etc...). Certains de ces sels peuvent même être obtenus en beaux cristaux : c'est ainsi qu'avec le trichlorure d'antimoine on obtient un composé caractéristique cristallisé en prismes jaune d'or dont le point de fusion bien défini peut servir à la caractérisation de cette dicétone au même titre que sa quinoxaline, son osazone ou sa dioxime. Le sel d'antimoine contient dans sa molécule deux atomes de chlore ; des essais effectués avec de l'hydrate d'antimoine $Sb(OH)^3$ en vue d'obtenir un sel d'antimoine exempt d'halogène ont été infructueux. En tenant compte des teneurs en chlore et en antimoine nous avons attribué à ce composé la formule

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle OSbCl^2}{\underset{|}{C}}{=}CH\text{-}C^6H^5$$

qui en fait un dérivé de la forme énolique et qui rend compte de ses propriétés.

2° L'*isomère liquide*. Par distillation lente dans le vide, les deux formes cristallisées du phénylbenzylglyoxal conduisent à un isomère liquide dont la couleur jaune intense rappelle la coloration caractéristique des dicétones α de la série grasse.

L'isomère liquide se forme aussi par hydrolyse de l'isonitrosobenzylacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(NOH)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$ avec un acide étendu (4). L'obtention de l'isomère liquide dans cette réaction n'est pas due, comme semble le penser Jörlander, à la constitution du composé qui lui donne naissance ; elle est due à l'action de la chaleur. Toute réaction susceptible de donner naissance au phénylbenzylglyoxal, mais nécessitant une action prolongée de la chaleur, conduira nécessairement à la forme liquide ; l'isomère cristallisé ne peut être obtenu que par des réactions effectuées à froid. Très oxydable à l'air, comme l'isomère cristallisé, la forme liquide réagit d'une manière analogue avec le sodium et conduit aux mêmes sels métalliques (la formation du sel d'antimoine est cependant plus lente). Décomposés à froid par un acide approprié, les sels métalliques redonnent, *non l'isomère liquide initial, mais l'isomère cristallisé*.

L'isomère liquide, abandonné à lui-même en tube scellé, se transforme spontanément à la longue en isomère cristallisé.

3° *Nature de l'isomérie*. Le comportement très analogue de l'isomère cristallisé et de l'isomère liquide tendraient à laisser supposer que ces composés sont tous deux de nature céto-énolique et pourraient constituer les deux isomères stéréochimiques de l'α-oxybenzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(OH){=}CH\text{-}C^6H^5$. Mais l'analogie des réactions observées ne se poursuit plus dans le titrage de l'hydrogène mobile par le réactif de Grignard.

Par action de l'iodure de méthylmagnésium, en solution dans l'oxyde d'amyle, l'isomère cristallisé donne un dégagement de

(4) H. Wieland, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3019. Toutefois, cet auteur n'a pas identifié la dicétone dans le produit de la réaction : on verra plus loin comment nous avons effectué cette identification qui présente de réelles difficultés.

méthane voisin du chiffre théorique attendu : le déficit observé (environ 7 0/0) doit être imputé à la méthode elle-même, ainsi qu'il ressort des résultats comparatifs observés avec divers composés pour lesquels l'acidité de l'atome d'hydrogène ne peut être mise en doute.

Traité dans des conditions identiques, l'isomère liquide ne titre qu'environ 50 0/0 d'énol ; cette expérience implique qu'une partie importante de l'isomère liquide se trouve sous forme dicétonique.

L'isomère liquide parait donc être constitué par la forme dicétonique partiellement énolisée, ce qui lui donnerait une analogie marquée avec certaines β-dicétones, l'acétylacétone CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3, par exemple. Pourtant nous avons observé entre ces deux sortes de composés une différence fondamentale; tandis que pour l'acétylacétone le mélange forme dicétonique + forme céto-énolique se maintient constamment en équilibre dans les conditions ordinaires de conservation, pour le phénylbenzylglyoxal, l'équilibre ne s'établit que lentement à la température ordinaire; ce n'est en effet qu'à la longue que l'on observe un retour spontané de la forme liquide vers la forme cristallisée, qui paraît être ainsi la plus stable à la température ordinaire.

4° *Passage d'un isomère à l'autre.* Le passage de l'isomère cristallisé à l'isomère liquide se produit comme on l'a vu sous l'influence de la chaleur tandis que le retour inverse s'effectue soit spontanément à la longue, soit par l'intermédiaire des sels métalliques. Ces résultats permettent donc d'obtenir à volonté l'un ou l'autre des deux isomères et de réaliser le cycle fermé de transformations suivantes :

chaleur

Isomère cristallisé ------> Isomère liquide

Dérivés métalliques

Des résultats semblables ont été obtenus avec le phénylanisylglyoxal C^6H^5-CO-CO-CH^2-$C^6H^4OCH^3$.

Les phénomènes de tautomérie de dicétones α établis ci-dessus sont-ils spéciaux au groupe du phénylbenzylglyoxal et tiennent-ils à la constitution spéciale de ces molécules (chaîne de trois carbones encadrée par deux noyaux aromatiques?) Nous ne le pensons pas, et, d'après les premiers résultats de nos recherches, le phénomène paraît être plus général qu'on ne pouvait le supposer. Les formes tautomères des α-dicétones seraient même plus faciles à saisir que chez les β-dicétones. C'est ainsi que le méthylbenzylglyoxal CH^3-CO-CO-CH^2-C^6H^5, corps préparé il y a environ quarante ans par V. Pechmann et H. Müller (5), était uniquement

(5) *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 2132.

connu sous forme d'huile. Nous avons préparé ce composé sous sa forme tautomérique cristallisée, effectué le passage d'une forme à l'autre, à l'aide de réactions analogues à celles précédemment décrites et enfin constaté le retour spontané de la forme liquide à la forme cristallisée.

Nous mentionnons dès maintenant, comme prise de date, que les dicétones α purement aliphatiques peuvent elles aussi, dans des conditions appropriées, donner des dérivés métalliques. Nous poursuivons cette étude.

Signalons enfin que nous avons préparé une deuxième oxime du phénylbenzylglyoxal, isomère de l'isonitrosobenzylacétophénone $C^6H^5-CO-C(NOH)-CH^2-C^6H^5$ anciennement connue.

Partie expérimentale.

1° *Le phénylbenzylglyoxal.*

A. — *L'isomère cristallisé.*

a) *Le dimorphisme de l'isomère cristallisé.* Le phénylbenzylglyoxal a été obtenu sous deux formes cristallines différentes : la première (α) se présente en aiguilles prismatiques, colorées en jaune fondant au bloc Maquenne à 67° (H. Jörlander 63-64°) ; la seconde (β) est constituée par des cristaux massifs, très peu colorés en jaune, fondant au bloc Maquenne à 90° (H. Jörlander 85-86°). La forme fondant le plus bas est aussi celle qui présente la plus grande solubilité dans les dissolvants usuels. Ces deux sortes de cristaux pouvaient être soit les deux formes stéréochimiques de l'α-oxybenzalacétophénone (forme énolique du phénylbenzylglyoxal) $C^6H^5-CO-C(OH)=CH-C^6H^5$, soit deux formes cristallines différentes du même tautomère.

Jörlander (1) a préparé le phénylbenzylglyoxal par action d'un alcali sur le benzoylphényloxydoéthane $C^6H^5-CO-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH-CH}-C^6H^5$, et semble attribuer l'obtention de la forme α à l'emploi de la potasse tandis que la soude le conduirait à la forme β. Il n'en est rien : l'apparition de l'une ou l'autre forme ne tient pas à une différence quelconque apportée dans la technique de préparation. En effet l'hydrolyse à froid de l'α-pipéridinobenzalacétophénone $C^6H^5-CO-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5$ nous avait conduit à la forme α du phénylbenzylglyoxal et l'étude de ce composé était presque terminée lorsque la forme β fit fortuitement son apparition au laboratoire ; depuis ce jour nous n'avons plus reproduit, en appliquant la même technique de préparation que la forme β. Des amorces de la forme α avaient été conservées en tube scellé avant apparition de la forme β ; nous avons constaté qu'elles s'étaient maintenues intactes et se reproduisaient par amorçage après fusion sans ouverture du tube. Mise en solution dans l'alcool, sans précaution spéciale, la forme α se transforme intégralement en forme β.

Nous pensons donc que le phénylbenzylglyoxal est une substance dimorphe, la forme α étant la forme instable.

b) *Les sels métalliques*. L'isomère cristallisé (forme α ou β) réagit à froid, en solution dans l'éther absolu, sur le Na avec dégagement d'hydrogène en donnant un sel de sodium coloré en rouge. Différents sels métalliques ont été obtenus :

KOH	Sel de K, rouge orangé, sol. dans l'alcool.
Acétate de cuivre.	Sel de Cu, jaune verdâtre, sol. dans l'alcool.
$FeCl^3$.	Sel de Fe, brun verdâtre intense, sol. dans l'alcool et la plupart des dissolvants.
Acétate d'uranium.	Sel de U, rouge sang, sol. dans l'alcool.
Acétate de zinc ...	Sel de Zn, jaune d'or, sol. dans l'alcool.
Acétate de plomb.	Sel de Pb, — , peu soluble dans l'alcool.
$SbCl^3$............	Sel de Sb. — , — — .

Parmi ces sels, les plus caractéristiques sont celui du fer dont la coloration intense peut servir à déceler des quantités très faibles de phénylbenzylglyoxal, et celui d'antimoine, composé cristallisé à point de fusion bien défini.

c) *Action du trichlorure d'antimoine*. Effectuée soit sur la forme α, soit sur la forme β, la réaction conduit à un même sel porteur de Sb et de Cl; la constitution de ce composé répond vraisemblablement à la formule $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(OSbCl^2)=CH\text{-}C^6H^5$.

On dissout 1gr,90 (1 molécule) d'isomère cristallisé à froid dans 10 cc. d'alcool à 96; puis on ajoute 2 gr. (1 molécule) de $SbCl^3$; la solution devient jaune intense et le $SbCl^3$ se dissout; au bout de quelques instants le sel de Sb commence à cristalliser. On laisse la réaction se poursuivre pendant quelques minutes, puis on essore et on lave au CCl^4. Le rendement est de 75 0/0.

Le sel de Sb se présente en longues aiguilles jaunes d'or fondant au bloc Maquenne à 179-180°. Il est très sensible, même à froid, à l'action de la plupart des solvants en particulier des solvants oxhydrylés.

Il est à noter que $Sb(OH^3)$ ne réagit pas sur la dicétone α. La présence d'atomes d'halogènes semble donc nécessaire à la formation d'un sel défini.

Dosage de l'antimoine. Le sel d'antimoine est chauffé pendant 20 minutes environ avec un excès de solution aqueuse d'acide tartrique à 40 0/0. Puis on étend d'eau et on extrait à l'éther le phénylbenzylglyoxal régénéré dans cette réaction (cette opération est nécessaire à la bonne marche du dosage).

La solution aqueuse qui contient Sb combiné à l'acide tartrique (vraisemblablement sous forme d'émétique) est neutralisée par du bicarbonate de soude. L'émétique est alors titré par l'iode en présence d'empois d'amidon.

L'équation simplifiée de la réaction est :

$$Sb^2O^3 + 2I^2 + 2H^2O = Sb^2O^5 + 4HI$$

Résultats. $C^{15}H^{11}O^2SbCl^2 = 415,8$; 1 cc. $n/10$ = 0gr,00609 Sb.

1° Subst., 0gr,2530 ; virage pour 12cc,10 $n/10$. — Sb trouvé : 29,13 0/0. — 2° Subst., 0gr,2396 ; virage pour 11cc,45 $n/10$. — Sb trouvé : 29,10 0/0. — Calculé : 29,29 0/0.

Dosage du chlore. On l'effectue par la méthode cyanoargentimétrique de Denigès. Voici comment nous opérons : on traite 0gr,1915 de sel par 5 cc. de solution aqueuse d'acide tartrique à 40 0/0 ; on ajoute quelques gouttes d'alcool et on chauffe à reflux pendant 20 minutes ; au bout de ce temps on refroidit et l'on extrait la partie organique à l'éther. La solution aqueuse décantée est neutralisée par du CO^3Na^2 sec en vue de réduire l'acidité puis on acidule (NO^3H). Le chlore est alors précipité par un excès connu de NO^3Ag $n/10$. On porte à l'ébullition afin de rassembler le précipité que l'on filtre et qu'on lave. Après refroidissement le filtrat est neutralisé par de l'ammoniaque jusqu'à réaction nettement alcaline. La liqueur limpide est ensuite traitée par un excès de KCN $n/10$; cet excès est titré par du NO^3Ag $n/10$ en utilisant comme indicateur quelques gouttes de KI à 20 0/0.

Résultats. $C^{15}H^{11}O^2SbCl^2 = 415,8$.

1° Substance, 0gr,1915 : AgCl, 9cc,35 $n/10$. — Cl trouvé : 17,04 0/0.

2° Substance, 0gr,1828 ; AgCl, 8cc,74 $n/10$. — Cl trouvé : 16,95 0/0. — Calculé : 17,06 0/0.

L'emploi de la technique précédente nécessite quelques précautions : en effet, lorsqu'on effectue l'attaque du sel d'antimoine par des quantités trop faibles d'acide tartrique, on constate après l'addition d'ammoniaque, et au bout d'un temps très variable, la formation d'un précipité blanc dans la liqueur. Si l'on ne prend pas les précautions que nous indiquerons plus loin, cette précipitation peut se produire inopinément pendant le dosage de l'excès de cyanure de potassium par le nitrate d'argent en présence de KI ; le terme du dosage (apparition d'un trouble) devient donc impossible à saisir et l'opération est à recommencer.

Action de l'ammoniaque sur l'émétique. Par addition d'ammoniaque à une solution d'émétique à 10 0/0 on observe la formation progressive d'un précipité blanc, d'aspect cristallin, insoluble dans l'eau chaude, dans NO^3H étendu et dans l'acide tartrique.

Mais lorsqu'à un même volume de solution d'émétique on ajoute des quantités croissantes d'acide tartrique, on constate que le temps au bout duquel se produit l'apparition du précipité par addition d'ammoniaque augmente de plus en plus.

Voici l'ordre de grandeur des retards observés :

Solution d'émétique à 10 0/0	Solution d'acide tartrique à 40 0/0	Temps approximatif au bout duquel commence la précipitation par addition d'ammoniaque
10 cc.	0cc,5	1 minute
10	1	2 minutes
10	3	5 —
10	5	60 —

Nous avons vérifié ensuite sur une même solution de KCl que la présence d'antimoine et l'introduction de doses croissantes d'acide tartrique n'avaient qu'une faible influence sur la régularité du dosage de l'halogène par la méthode cyanoargentimétrique.

Voici les résultats obtenus :

Solution de KCl	Solution d'émétique à 10 0/0	Solution d'acide tartrique à 40 0/0	Temps au bout duquel commence la précipitation par addition d'ammoniaque	Volume de $NO^3Ag\ n/10$ trouvé (cc.)
10 cc.	0 cc.	0 cc.	Pas de précipitation	8,70
10	10	1	1 minute	8,79
10	10	3	5 minutes	8,75
10	10	5	75 —	8,67

Dans le cas où la précipitation se produit avant le dosage. on la laisse se poursuivre pendant au moins une demi heure, puis on filtre à nouveau ; on voit d'après le tableau ci-dessus que cette précipitation a peu d'influence sur les chiffres trouvés ; elle n'a d'inconvénient que si elle se produit pendant le dosage et c'est pour cela que nous avons cherché à en retarder l'apparition, ce qui est plus avantageux que d'effectuer une filtration supplémentaire après cessation du dépôt.

Ces résultats justifient par conséquent la technique de dosage précédemment décrite.

d) *Action de l'air sur l'isomère cristallisé.* Le phénylbenzylglyoxal ne peut être conservé que dans le vide ou en tube scellé. Abandonné à l'air libre ou même en flacon bouché au liège, il ne tarde pas à jaunir ; puis il se ramollit par suite de la formation d'une huile sentant l'aldéhyde benzoïque.

Un échantillon de 12g,4 fut ainsi abandonné à lui-même dans une capsule pendant un an. Au bout de ce temps le produit se présente

sous forme d'une masse jaune contenant une petite quantité d'huile et ne répandant plus qu'une faible odeur d'aldéhyde benzoïque.

Par agitation avec de l'éther à froid, la majeure partie de la masse se dissout ; on sépare un produit peu soluble dans l'éther, insoluble, même à chaud, dans le CO^3Na^2, qui après deux lavages à l'éther fond au bloc Maquenne à 235-236°.

La solution éthérée est agitée avec une solution de CO^3Na^2 ; on retire ainsi 5gr,7 d'un produit acide qui n'est autre que de l'acide benzoïque ; nous l'avons caractérisé par son point de fusion et par un titrage acidimétrique en présence de phtaléine.

C^6H^5-CO^2H = 122. Substance, 0gr,1305. — Vol. de sol. alcaline trouvé : 10cc,4 $n/10$. — Calculé : 10cc,7 $n/10$.

La solution éthérée, après extraction de l'acide benzoïque, abandonne par évaporation une huile qui cristallise partiellement. On en retire un corps cristallisé en longues aiguilles fines dont le point de fusion instantané après lavage à l'alcool est de 193-194°.

e) *Action du réactif de Grignard.* L'isomère cristallisé réagit à froid sur l'iodure de méthylmagnésium avec dégagement de méthane. De la mesure de dégagement gazeux on peut déduire le nombre d'atomes d'hydrogène mobile. Le principe de la méthode dû à Tschugaeff a été réalisé d'une manière pratique par Zerewitinoff (6). La réaction est effectuée en présence d'oxyde d'amyle, solvant neutre dont la tension de vapeur est négligeable

Nous n'avons pas employé le dispositif de Zerewitinoff ; l'appareil qui nous a servi consiste essentiellement dans un tube barométrique gradué, muni d'un manchon à circulation d'eau ; un dispositif de robinets permet d'introduire séparément dans la chambre barométrique le composé à doser et le réactif magnésien. La réaction s'effectue au contact du mercure ; quand elle est terminée on effectue les lectures de température. de volume et de pression En admettant pour la densité moyenne de la solution d'oxyde d'amyle la valeur de 0,8 on trouve que le nombre d'atomes d'hydrogène mobile est donné par la formule :

$$N = 1,604 \times 10^{-5} V_t \frac{(H - 0,06\,h)M}{(273 + t)m}$$

Dans laquelle :

V_t = volume du gaz à t, en centimètres cubes.
H = pression atmosphérique en millimètres de mercure.
h = hauteur de la colonne d'oxyde d'amyle en millimètres.
t = température du gaz eu degrés centigrades.
M = poids moléculaire du corps étudié.
m = masse du corps étudié mis en réaction, en grammes.

En vue d'éviter tout risque d'isomérisation par élévation de la température, nous avons dû *opérer à froid*, alors que l'on opère habituellement à chaud. Cette importante modification rendait

(6) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2023.

indispensables des essais d'application de la nouvelle technique à des corps connus. Voici quelques résultats :

Corps étudié.	M	m	V_t	H	h	t	N trouvé	N théor.
Alcool éthylique...	46	0,0634	34,5	754	65	14,5	1,04	1
Alcool amylique...	88	0,1137	29,5	762	66	14	0,97	1
Alcool benzylique..	108	0,1329	26	764	107	14	0,90	1
Benzoïne.	212	0.1970	23,1	761	110	14	1,05	1
Acide benzoïque...	122	0,1312	21,8	751	66	14	0,85	1
Triphénylcarbinol..	248	0,2538	22,3	756	54	13	0,92	1
Diphénylamine.....	169	0,1714	21,5	754	65	15	0,89	1

D'après nos évaluations, l'erreur de technique doit être voisine de 1 0/0 et en fait, quand on opère sur la même substance, les résultats se groupent assez bien à 1 0/0 près autour d'un résultat moyen. Par contre, comme le montrent les différents résultats consignés dans le précédent tableau, l'action du réactif de Grignard, *à froid*, est très variable suivant le composé mis en jeu. La méthode comporte donc des causes d'erreurs, d'ailleurs mal connues, qui peuvent dépasser de beaucoup les erreurs de mesure dues à la technique.

Appliqué à l'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal, le dosage de l'hydrogène mobile a donné les résultats suivants :

M	m	V_t	H	h	t	N trouvé	N théorique
224	0,2282	22,2	761	84	14,5	0,92	1
»	0,2035	20,2	754	78	15	0,93	1
»	0,2035	20,4	753	83	15	0,935	1

f) *Action de l'hydroxylamine. Obtention d'une monoxime nouvelle.* — Cette réaction donne naissance à deux monoximes dont l'une n'avait pas encore été décrite à notre connaissance ; la seconde n'est autre que l'isonitrosobenzylacétophénone C^6H^5-CO-C(NOH)-CH^2-C^6H^5.

On dissout $3^{gr},5$ (1 molécule, théorie $3^{gr},1$) de $NH^2OH.HCl$ et $5^{gr},5$ de CO^3Na^2 sec (1 molécule) dans 25 cc. d'eau distillée ; quand le dégagement de CO^2 a cessé, on verse à froid sur 10 gr. d'isomère

cristallisé et on ajoute 60 cc. d'alcool à 96°. On abandonne ensuite à la température du laboratoire en agitant fréquemment. Au bout de 48 heures la réaction est terminée ; on reprend par l'eau et par l'éther. Le corps brut cristallisé obtenu après évaporation de l'éther est dissous à chaud dans un mélange à parties égales benzène-ligroïne (portion 80-100°). Une petite quantité de produit blanc reste insoluble ; on sépare ce composé par décantation ; après lavage dans le même solvant, il fond au bloc Maquenne vers 220° ; c'est probablement la dioxime du phénylbenzylglyoxal (H. Jorlander donne pour la dioxime le point de fusion de 207°) (7).

Après élimination du composé précédent, le produit principal de la réaction est constitué par un corps blanc cristallisé en larges lames triangulées très minces, qui, après plusieurs cristallisations dans le mélange benzène-ligroïne, fond au bain d'acide à 114-115°. Ce corps possède la composition centésimale d'une monoxime.

Analyses $C^{15}H^{13}O^{2}N = 239,1$. — *Combustion*, Subst., $0^{gr},3892$; CO^2, $1^{gr},0739$, H^2O, $0^{gr},1972$. — Trouvé : carbone, 75,10 0/0 ; hydrogène, 5,48 0/0. — Calculé : carbone, 75,28 0/0 ; hydrogène, 5,48 0/0.

Dosage d'azote. — 1° Subst., $0^{gr},4780$; volume d'azote, $24^{cc},8$ à 18°,5 ; pression, $759^{mm},9$ à 18°. — Azote trouvé : 5,94 0/0. — 2° Subst., $0^{gr},4625$; volume d'azote, $23^{cc},85$ à 17°,5 ; pression, $763^{mm},2$ à 18°. — Azote trouvé : 5,86 0/0. — Calculé : 5,86 0/0.

Cette monoxime peut aussi se présenter sous forme de longues aiguilles massives fondant au même point : de tels cristaux ont été obtenus par évaporation très lente des eaux de lavage du produit peu soluble éliminé en premier lieu.

Dans les eaux-mères de purification de la nouvelle monoxime nous avons reconnu la présence d'isonitrosobenzylacétophénone C^6H^5-CO-C(NOH)-CH^2-C^6H^5 (8) qui se forme en quantité très faible dans la réaction de l'hydroxylamine sur le phénylbenzylglyoxal. Afin de caractériser l'isonitrosobenzylacétophénone, ces eaux-mères ont été concentrées ; le produit brut qui cristallise par refroidissement est recueilli et dissous à froid dans un mélange à parties égales benzène-ligroïne (80-90°) ; une fois la dissolution effectuée on chauffe quelques instants afin de détruire toute amorce cristalline on laisse refroidir et on verse dans une capsule. Quelques amorces pures de la monoxime précédente et de l'isonitrosobenzylacétophénone sont disposées dans le récipient que l'on abandonne pendant une nuit. Le lendemain on retrouve deux sortes de cristaux différents que l'on trie à la pince, après décantation de la solution. Les uns se présentent en belles plaques minces triangulées : ils ont été iden-

(7) *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 417.

(8) L'isonitrobenzylacétophénone nécessaire à l'identification a été obtenue par action du nitrite d'amyle sur la benzylacétophénone ; voir Schneidewind, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 1326 ; la benzylacétophénone a été préparée par hydrogénation de la benzalacétophénone en appliquant à ce composé la méthode d'hydrogénation catalytique à froid en présence d'oxyde de platine de V. Voorhees et R. Adams, *Am. chem. Soc.*, 1922, t. 44, p. 1397.

tifiés avec le produit principal de la réaction. Les autres sont constitués par des prismes massifs fondant au bain d'acide à 121-125° : leur mélange avec de l'isonitrosobenzylacétophénone (F. = 125-126°) fond à 124,5-126° ; ce sont donc bien des cristaux d'isonitrosobenzylacétophénone.

La nouvelle monoxime obtenue dans la réaction de l'hydroxylamine sur l'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal pouvait être soit un isomère stéréochimique, soit un isomère de position de l'isonitrosobenzylacétophénone. Dans le but de déterminer la configuration de ce nouveau composé, nous avons cherché à préparer l'oxime de l'α-pipéridinobenzalacétophénone C^6H^5-CO-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5, soit C^6H^5-C(=NOH)-C(NC^5H^{10})=CH-C^6H^5. L'enlèvement de la molécule de pipéridine nous aurait ainsi conduit à une oxime dans laquelle la position de l'atome d'azote était bien déterminé, et que l'on aurait pu comparer au nouveau composé.

Mais l'α-pipéridinobenzalacétophénone ne donne pas d'oxime. Il y a déplacement par l'hydroxylamine du résidu pipéridiné et formation d'isonitrosobenzylacétophénone C^6H^5-CO-C(=NOH)-CH^2-C^6H^5.

On dissout 0gr,7 de NH^2OH, HCl et 1gr,1 de CO^3Na^2 dans 7 cc. d'eau distillée ; puis on verse à froid sur 1gr,4 d'α pipéridinobenzalacétophénone et on ajoute 25 cc. d'alcool à 96. On abandonne à la température du laboratoire en agitant fréquemment ; peu à peu la solution rouge se décolore et au bout de 40 heures il ne reste plus trace d'α-pipéridinobenzalacétophénone. On reprend par l'eau et par l'éther ; par évaporation du solvant un corps blanc cristallise spontanément ; après purification dans l'alcool il fond au bain d'acide à 125-126° ; mélangé à de l'isonitrosobenzylacétophénone pure (F. 125-126°,5) il fond à 125-126°,5. C'est donc bien de l'isonitrosobenzylacétophénone.

B. — *L'isomère liquide.*

Par action de la chaleur, l'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal conduit à un isomère liquide. Cette transformation est déjà notable à la fusion, d'où la nécessité de prendre un point de fusion instantané. Au bain d'acide, on trouve, pour la même raison, un point de fusion plus bas qu'avec le bloc Maquenne, et, observé sur la même prise d'essai, plusieurs points de fusion successifs vont en s'abaissant graduellement.

a) *Passage de l'isomère cristallisé à l'isomère liquide.* Par distillation lente dans le vide, la transformation en isomère liquide parait être intégrale.

15 gr. d'isomère cristallisé ont été fondus dans un ballon à distiller, puis distillés lentement sous le vide de la trompe à eau. La température monte d'un seul coup à 192-193° sous 15 mm., température à laquelle distille un liquide jaune, homogène ; cette huile ne cristallise pas ; elle dissout même complètement des amorces d'isomère cristallisé. Le rendement en isomère liquide est de 90 0/0.

Après une deuxième rectification sous le même vide, l'isomère

liquide a été distillé sous un vide très poussé. Il nous a donné les constantes suivantes :

$$Eb = 137\text{-}138° \text{ sous } 0^{mm},3 ; \quad n^{D}_{22°,1} = 1,5881 ; \quad d_4^{18,5} = 1,1333$$

$$d_4^{23,5} = 1,1296 \quad \text{d'où} \quad d_4^{22,1} = 1,1306 ; \quad R_M \text{ observée} = 66,69$$

$$R_M = 64,29 \text{ calculée pour la forme cétonique}$$

$$R_M = 65,34 \quad — \quad \text{céto-énolique}$$

Une petite quantité d'isomère cristallisé a été distillée *très rapidement* sous un vide poussé ($0^{mm},25$). A 135-139° il passe une huile jaune dont l'indice est $n^{D}_{21} = 1,6132$ qui cristallise facilement par amorçage avec des cristaux d'isomère cristallisé.

Une action assez prolongée de la chaleur est donc nécessaire pour que la transformation en isomère liquide soit complète.

b) *Propriétés de l'isomère liquide.* Elles sont très analogues à celles de l'isomère cristallisé. L'isomère liquide est très oxydable à l'air et ne peut être conservé qu'en tube scellé. Avec $FeCl^3$ en solution alcoolique il donne une coloration brun verdâtre, intense. Le sodium l'attaque à froid, en solution dans l'éther anhydre, avec dégagement d'hydrogène ; il y a formation d'un sel de sodium rouge, soluble. En neutralisaut par un acide, on *régénère, non la forme liquide, mais la forme cristallisée.*

Avec l'hydroxylamine à froid, on obtient la même monoxime fondant à 114-115° qu'avec l'isomère cristallisé.

Par action de $SbCl^3$ on obtient également le même sel d'antimoine fondant à 179-180° ; mais ici la réaction du $SbCl^3$ est lente et pour obtenir un rendement en sel d'antimoine voisin de celui qu'on obtient avec l'isomère cristallisé, on doit laisser la réaction se prolonger pendant au moins 24 heures.

c) *Action du réactif de Grignard.* Nous n'avons observé de différences essentielles entre la forme cristallisée et la forme liquide que dans l'action de l'iodure de méthylmagnésium. Effectué comme précédemment, en présence d'oxyde d'amyle, le dosage de l'hydrogène mobile dans la forme liquide nous a donné les résultats ci-dessous :

M	m	V_t	H	h	t	N trouvé	N théorique
224	0,2157	11,5	758	90	15	0,50	1
224	0,2157	11,2	758	90	14,5	0,49	1

De la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de l'isomère cristallisé, il ressort nettement qu'au moins une

partie importante de l'isomère liquide se trouve sous la forme dicétonique (9).

d) *Retour de l'isomère liquide à l'isomère cristallisé.* Les sels métalliques obtenus à partir de la forme liquide et décomposés à froid par un acide approprié régénèrent non la forme liquide, mais la forme cristallisée.

Dans la pratique on agite une solution éthérée de l'isomère liquide avec de la soude ou de la potasse étendue ; la dicétone α passe à l'état de sel alcalin en solution aqueuse ; on neutralise par un acide à froid ; l'isomère cristallisé précipite, on le traite à la manière habituelle.

En raison de l'échauffement, et aussi de l'altérabilité du sel de sodium formé, cette technique ne doit être employée que sur de faibles quantités de produits.

Le passage par le sel d'antimoine donne lieu au contraire à une transformation très régulière quelle que soit la quantité d'isomère liquide mise en jeu : 24 gr. d'isomère liquide sont dissous dans 100 cc. d'alcool à 96° ; on ajoute d'un seul coup 25 gr. de $SbCl^3$ (1 molécule) qui se dissolvent rapidement. On amorce avec quelques cristaux de sel d'antimoine et on abandonne à la température du laboratoire. Au bout de 24 heures environ on essore le sel qui a cristallisé et on le lave à froid au CCl^4. Le rendement dépasse 70 0/0. Le sel d'antimoine est ensuite décomposé à froid soit par action d'un courant de H^2S, soit plus simplement par agitation avec une solution d'acide tartrique à 10 0/0. Dans les deux cas on obtient d'emblée l'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal à l'état pur.

L'application des réactions qui précèdent nous ont permis de démontrer la formation de phénylbenzylglyoxal dans l'hydrolyse de l'isonitrosobenzylacétophénone.

e) *Hydrolyse de l'isonitrosobenzylacétophénone.* L'isonitrosobenzylacétophénone est un corps très stable vis-à-vis des acides ; quel que soit l'agent d'hydrolyse employé (SO^4H^2, acide azoteux naissant) la transformation est toujours très incomplète.

On chauffe 1 gr. d'isonitrosobenzylacétophénone pendant 2 heures à reflux avec un excès de SO^4H^2 à 25 0/0. Il se forme peu à peu une huile jaune incristallisable qui donne avec $FeCl^3$ une coloration brun verdâtre intense et répand rapidement une forte odeur d'aldéhyde benzoïque. L'huile est reprise à l'éther et agitée avec une solution étendue d'éthylate de sodium ; la solution qui se colore en rouge intense est neutralisée par SO^4H^2 étendue et reprise à l'éther. Par évaporation du solvant on obtient une huile jaune qui s'amorce par un cristal d'isomère cristallisé du phénylbenzylglyoxal. Le produit obtenu est en réalité un mélange de phénylbenzylglyoxal et d'isonitrosobenzylacétophénone non hydrolysée. (Il fond au bloc Maquenne à 75° alors que l'isomère cristallisé pur fond à 90°). Afin

(9) On peut en effet admettre qu'il y a énolisation partielle sous l'influence du réactif de Grignard ; voir à ce sujet GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1573 ; GRIGNARD et BLANCHON, *C. R.*, *Bull. Soc. chim.*, 18 mars 1927.

de séparer la dicétone on dissout le produit brut dans l'alcool; par addition de $SbCl^{3}$, il y a formation du sel d'antimoine que l'on isole et que l'on caractérise par son point de fusion.

f) *Rétrogradation spontanée de la forme liquide.* Des échantillons d'isomère liquide ont été conservés pendant 10 mois en tube scellé dans le vide, à l'abri de la chaleur et de la lumière. Au bout de ce temps on a constaté dans l'un de ces tubes la présence de gros cristaux présentant l'aspect cristallin, et le point de fusion (89°) de l'isomère stable β du phénylbenzylglyoxal.

L'autre tube a été ouvert à son tour et quelques amorces de forme cristallisée ont été introduites dans la masse liquide. L'huile s'est mise aussitôt à cristalliser et bientôt tout s'est pris en masse.

L'isomère liquide subit donc à la longue une évolution spontanée vers la forme cristallisée.

2° *Le phénylanisylglyoxal.*

a) L'*isomère cristallisé.* On l'obtient directement par l'hydrolyse à froid de l'α-pipéridinoanisalacétophénone $C^{6}H^{5}$-CO-C($NC^{5}H^{10}$)= CH-$C^{6}H^{4}OCH^{3}$; il se présente en cristaux massifs légèrement colorés en jaune dont le poiut de fusion instantané est de 70° (Th. Malkin et R. Robinson (10) F. 68°) Il s'oxyde rapidement à l'air en dégageant une odeur d'aldéhyde anisique, et doit par conséquent être conservé en tube scellé. Avec $FeCl^{3}$ il donne une coloration brune intense. Avec la potasse et la soude il donne des sels alcalins solubles dans l'eau, colorés en rouge. Par action de $SbCl^{3}$ il donne un sel d'antimoine caractéristique, cristallisé.

4gr,2 d'isomère cristallisé sont mis en suspension dans 40 cc. d'alcool à 96° puis on ajoute d'un seul coup 4 gr. (1 molécule) de $SbCl^{3}$. On refroidit sous un courant d'eau. Il se produit une precipitation abondante. Au bout de quelques minutes on essore et on sèche dans le vide. Le rendement est de 90 0/0.

Analyses. — $C^{16}H^{13}O^{3}SbCl^{2}$ = 445,8.

Dosage d'antimoine. — Subst,, 0gr,2340; virage pour 10cc,3 I n/10. — Sb trouvé : 26,81 0/0. — Calculé : 27,32 0/0.

Dosage de chlore. — Subst., 0gr,1950 : AgCl, 8cc,68 n/10. — Chlore trouvé : 15,79 0/0. — Calculé : 15,91 0/0.

Le sel d'antimoine se présente en aiguilles colorées en jaune orangé dont le point de fusion instantanée est de 199-200°. La forme cristallisée de la dicétone est facilement régénérée par simple agitation du sel d'antimoine avec une solution aqueuse d'acide tartrique.

b) L'*isomère liquide.* Par distillation lente dans le vide l'isomère cristallisé se transforme eu isomère liquide.

2gr,5 d'isomère cristallisé sont fondus puis distillés sous le vide de la trompe à eau. A 211-213° sous 8 mm., il passe une huile jaune homogène qui ne cristallise pas et dissout même des amorces d'iso-

(10) *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 374.

mère cristallisé. Les constantes de ce composé sont les suivantes :

$$n_{22}^{D} = 1,5932; \quad d_4^{19} = 1,1656; \quad d_4^{23} = 1,1626 \quad \text{d'où} \quad d_4^{22} = 1,1633;$$

$$R_M \text{ observée} = 74,04$$

$$R_M \text{ calculée forme cétonique} = 70,44$$

$$\text{— — — énolique} = 71,48$$

L'isomère liquide est un corps très oxydable. Il donne avec $FeCl^3$ une coloration brune intense ; il réagit avec $SbCl^3$, bien que plus lentement que l'isomère cristallisé, et donne naissance au même sel d'antimoine. Les sels métalliques obtenus à partir de l'isomère liquide régénèrent l'isomère cristallisé quand on les décompose par un acide approprié.

3° *Le méthylbenzylglyoxal.*

a) L'*isomère cristallisé.* — Le méthylbenzylglyoxal n'était connu que sous forme liquide. L'isomère cristallisé a été préparé par action de la pipéridine sur le dibromure de benzalacétophénone et hydrolyse à froid du composé pipéridiné formé intermédiairement après élimination du brome ; il se présente en tablettes rectangulaires massives, peu colorées en jaune, dont le point de fusion instantané est de 69-70°. Avec $FeCl^3$ en solution alcoolique, il donne une coloration brune intense : par action de $SbCl^3$, on obtient un sel d'antimoine jaune, cristallisé, fondant au bloc Maquenne à 184-185°.

b) L'*isomère liquide.* Préparé pour la première fois par von Pechmann par chauffage prolongé de la nitrosobenzylacétone C^6H^5-CH^2-C(NOH)-CO-CH^3 avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 (5), l'isomère liquide peut être obtenu par action de la chaleur sur l'isomère cristallisé. C'est une huile jaune bouillant vers 107° sous 17 mm. ; elle donne avec $FeCl^3$ une coloration brune intense. Par transformation en sel de sodium qu'on décompose ensuite par un acide à froid, la forme liquide régénère la forme cristallisée précédente. La même rétrogradation s'est effectuée spontanément en abandonnant la forme liquide en tube scellé pendant quelques semaines.

(Paris, Collège de France,
Laboratoire de recherches de Chimie organique.)

N° 169. — L'hydrogénation sous pression du tétraphénylméthane et du p-oxytétraphénylméthane ; par MM. W. N. IPATIEFF et B. N. DOLGOF.

(25.7.1927.)

L'hydrogénation du triphénylcarbinol sous pression nous a donné un produit cristallin, qui, d'après l'analyse, est le tricyclohexylméthane. Nous avons pensé que par analogie le tétraphénylméthane nous donnerait le tétracyclohexylméthane, c'est ce qui nous a conduit à entreprendre le présent travail.

Il était en outre intéressant de vérifier la stabilité des liaisons de l'atome central de carbone avec l'édifice des radicaux cyclohexyliques. Théoriquement on pouvait supposer que l'hydrogénation passe par les phases intermédiaires et s'arrête an tétracyclohexylméthane, mais nons ne l'avons pas obtenu :

$$(C^6H^5)_2C(C^6H^5)_2 + 12H^2 \rightarrow (C^6H^{11})_2C(C^6H^{11})_2$$

La réaction était effectuée dans l'appareil à pression élevée à la temp. de 275-285°, on a trouvé que le tétracyclohexylméthane ne se forme pas, parce que le produit se décompose et donne le cyclohexane et le tricyclohexylméthane :

$$(C^6H^5)_2C(C^6H^5)_2 + 13H^2 = C^6H^{12} + (C^6H^{11})^3CH$$

ensuite le tricyclohexylméthane se décompose en donnant :

$$(C^6H^{11})^3CH \rightleftarrows C^6H^{12} + (C^6H^{11})_2CH^3$$

nous avons trouvé la même chose quand nous avons elfctué l'hydrogénation de l'oxytétraphénylméthane :

$$(OH\text{-}C^6H^4)(C^6H^5)C(C^6H^5)_2 + 13H^2 = OH\text{-}C^6H^{11} + (H)(C^6H^{11})C(C^6H^{11})_2$$

$$(C^6H^{11})^3CH \rightleftarrows C^6H^{12} + C^6H^{11}\text{-}CH^2\text{-}C^6H^{11}$$

Le départ de l'hydroxyle de la fonction phénolique n'a pas lieu comme cela arrive dans le cas d'un hydroxyle d'alcool tertiaire.

Les données obtenues pendant l'hydrogénation catalytique sous pression des triphénylméthane, triphényl-carbinol, tétraphénylméthane et *p*-oxytétraphényl-méthane, nous ont conduit à la conclusion que la substance cristalline obtenue chaque fois est toujours le tricyclohexylméthane. Le tétracyclohexylméthane ne se forme pas probablement à cause de la plus grande affinité du tricyclohexylméthane pour l'hydrogène que pour C^6H^{11}.

En tout cas l'hydrogénation jusqu'à l'obtention du produit inattaquable par tous les réactifs dure très longtemps (6 à 8 jours.)

Partie expérimentale.

I. — *Hydrogénation du tétraphénylméthane.*

Le carbure était obtenu à partir du triphényl-carbinol par transformation en amino-tétraphénylméthane (diazotation et décomposition du diazoïque par l'alcool bouillant) suivant la méthode de

Ulmann et Münrberg (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 404-410), le produit était une poudre cristalline jaunâtre dont le point de fusion = 280-281°.

L hydrogénation était effectuée dans l'appareil pour les pressions élevées de la capacité de 800 cc. On introduisait 25 gr. du tétraphénylméthane avec 100-150 cc. de C^6H^{12} (dissolvant), on ajoutait 10 0/0 en poids de Ni^2O^3 et l'hydrogène sous la pression de 80-100 atm. La temp. était 275-285°. La vitesse de la réaction était assez grande au commencement et diminuait avec le temps. L'hydrogène était ajouté à deux reprises, la durée totale était de 5 à 6 jours.

Le produit de la réaction était un liquide transparent incolore. En distillant le dissolvant on remarquait l'augmentation de son poids (2-4 gr.) causé par la décomposition du produit. L'huile qui restait donna le résultat suivant à la distillation :

	20 mm.	760 mm.
1re fraction...............	130-150°	250-260°
2e fraction................	205-206	330-333

La 1re fraction est une huile mobile, la 2e fraction une huile visqueuse.

La 1re fraction (250-260°) était fractionnée et donnait entre 251-253° le dicyclohexyl-méthane :

$$d_0^{20} = 0{,}8743 \qquad n_D^{21} = 1{,}4755$$
$$M = 58{,}05 \qquad \text{Calculé : } M = 57{,}73$$

Analyse. — I. C 0/0, 86,21; H 0/0, 13,67. — II. C 0/0, 86,39; H 0/0, 13,59. — Calculé : C 0/0, 86,56; H 0/0, 13,44.

La fraction 330-333°, huile visqueuse, après deux jours de repos donne des traces de cristallisation. On la peut nitrer; avec SO^4H^2 concentré elle donne (à chaud) une coloration rouge foncé. Cette huile se compose probablement du cyclohexylphénylméthane et du tricyclohexylméthane [$(C^6H^{11})^3CH$ est facilement soluble dans $(C^6H^{11})^2{=}CH.C^6H^5$]. Après une seconde hydrogénation on obtenait une huile très visqueuse, qui cristallise après quelque temps dans le vide. La recristallisation d'une solution dans CH^3OH donne des cristaux blancs identiques au tricyclohexylméthane :

$$d_0^{20} = 0{,}9274 \qquad \text{t. f.} = 48°$$
$$n_D^{20} = 1{,}4967 \qquad n_D^{0} = 1{,}4986$$
$$M = 82{,}49 \qquad \text{Calculé : } M = 83{,}25$$

Analyse. — C 0/0, 87,07; H 0/0, 12,70; H^2O 0/0, 0,1941. — Calculé : C 0/0, 87,02; H 0/0, 12,98; M (dans C^6H^6) : 258,9. — Calculé : M, 262,27.

Ce corps n'est attaquable par aucun réactif, il est insoluble dans l'eau, faiblement soluble dans CH^3OH, C^2H^5OH, CH^3COOH glacial, facilement soluble dans la benzine et le cyclohexane.

II. — *Hydrogénation du p-oxytétraphénylméthane.*

La synthèse du corps était effectuée par la méthode de Meyer et Villiger (*D. ch. G.*, t. **35**, p. 1018) : condensation du triphénylcarbinol avec le phénol en milieu acide (SO^4H^2 conc.). Petites aiguilles blanches dont le point de fusion est 281°.

L'hydrogénation était effectuée dans les mêmes conditions que pour le tétraphénylméthane, la réaction se faisait en 2 phases : 1° l'hydrogénation jusqu'au phényldicyclohexylméthane ; 2° jusqu'au tricyclohexylméthane. Dans les deux phases on trouvait une augmentation du poids, ce qui montre la décomposition du produit en une huile transparente et incolore.

1re phase. Après la distillation du cyclohexane on obtient une huile qui dégage une odeur de rose quand on la chauffe :

1re fraction	146-148°	760 mm.
2e fraction	122-125	17 —
3e fraction	196-197	17 —

De la première fraction on sépare entre 154-162° le cyclohexanol. Après chauffage avec le phényl-isocyanate pendant une heure et dilution avec la ligroïne on obtient un corps cristallin blanc qui fond à 80°. Ce corps est le cyclohexanol-uréthane, parce que la phényluréthane obtenu à partir du cyclohexanol connu possède la même température de fusion à 80° et le mélange de ces deux corps fond toujours à 80° (sans abaissement).

La détermination de l'azote dans le phényl-uréthane : N = 7,20 0/0; calculé : 6,9 0/0.

Analyse. — C 0/0, 72,04 ; H 0/0, 12,38 ; $n_D^{20} = 1,4460$. — Calculé : C 0/0, 71,91 ; H 0/0, 11,99.

La 2e fraction 122-125° (17 mm.) contient le dicyclohexylméthane :

$$d_{20}^{20} = 0,8851 \qquad d_0^{20} = 0,8829$$
$$n_D^{20} = 1,4786 \qquad M = 57,83 \qquad \text{Calculé : } M = 57,73$$

Analyse. — I. C 0/0, 86,62 ; H 0/0, 13,14. — II. C 0/0, 86,74 ; H 0/0, 12,94. — Calculé : C 0/0, 86,56 : H 0/0, 13,44.

La 3e fraction 196-197° (17 mm.) (huile visqueuse) par chauffage dégage une odeur agréable probablement le dicyclohexylméthane (M. Godchot, *C. R.*, t. **147**, p. 1057).

$$d_0^{20} = 0,9737 \qquad d_{20}^{20} = 0,9671 \qquad d_{20}^{20} = 0,9550$$
$$n_D^{20} = 1,5258 \qquad n_D^{21,3} = 1,5253$$
$$M = 80,74 \qquad \text{Calculé : } M = 80,74$$

Analyse. — I. C 0/0, 82,27 ; H 0/0, 11,35. — II. C 0/0, 88,62 ; H 0/0, 11,3. — Calculé : C 0/0, 88,84 ; H 0/0, 11,16 ; M (dans C^6H^6) : 25). — Calculé : M, 256,22.

La 3e fraction était hydrogénée encore une fois. Après 3 jours (à 285°) et après la distillation du C^6H^{12} on a obtenu une huile qui cristallisait dans CH^3OH en donnant ces cristaux blancs dont les propriétés étaient déjà connues :

Température de fusion	43-48°,5
Température d'ébullition	322-329°

$n_D^{50} = 1,4865$ $d_0^{50} = 0,9263$

M = 81,39 Calculé : M = 83,25

Analyse — I. C 0/0. 86,87 ; H 0/0, 12,87. — II. C 0/0, 86,75 ; H 0/0, 12,73. — III. C 0/0, 87,18 ; H 0/0, 12,98. — Calculé ; C 0/0, 87,02 ; H 0/0, 12,98 ; M (dans C^6H^6) : 256,9 ; 261,9. — Calculé : M, 262,27.

Les données obtenues pendant les recherches d'hydrogénation du tétraphénylméthane et du para-oxytétraphénylméthane nous permettent de conclure à l'identité du produit cristallisé avec le tricyclohexylméthane.

(Leningrad, Laboratoire de Chimie de l'Académie des Sciences.)

N° 170. — Sur le iodo-2-fluorène ; par M. Paul CHANUSSOT.

(25.3.1927.)

Dans le *Bulletin* de la Société chimique de France de janvier 1927 (p. 65), MM. A Korczynski, G. Karlowska et L. Kierzek ont publié un mémoire « Sur quelques dérivés du fluorène », mémoire qui a été présenté à la Société le 3 novembre 1927.

Je me permets de réclamer la priorité sur l'obtention du iodo-2-fluorène, de sa fluorénone et de la phénylhydrazone de cette fluorénone. En effet, j'ai présenté à la section Chimie Organique du deuxième Congrès Argentin de Chimie (premier Sud-Américain) tenu à Buenos-Aires, le 18-25 septembre 1924, un travail intitulé : « Sur un nouveau dérivé du fluorène : le iodo-2-fluorène ».

Dans ce travail, je signale la méthode de préparation employée, méthode qui donne en même temps la constitution, puisque, en partant du chlorhydrate de fluorène-2-diazonium, préparé par Diels et ses collaborateurs, j'arrive à l'iodo-2-fluorène par action de l'iodure de potassium. Et ici je me permets de faire remarquer à MM. Korczynsky, Karlowska et Kierzek ma surprise sur l'impossibilité par eux signalée, de préparer les halogéno-2-fluorènes par la méthode diazoïque. Si les rendements sont loin d'être quantitatifs (c'est un fait bien connu que, dans les cas les plus favorables, les rendements de cette réaction ne dépassent pas 60 0/0 du théorique), j'ai obtenu jusqu'à 25-30 0/0 du théorique dans le cas du iodo-2-fluorène et un peu plus dans la préparation, par la même méthode, du bromo-2 et du chloro-2-fluorène (1).

(1) Courtot et Vionati, *Bull.* (janvier 1927) (4), t. 41, p. 58, ont aussi — et m'ont devancé dans la publication — obtenu le bromo-2-fluorène par cette même méthode.

Cette communication fut ultérieurement publiée dans les Comptes-rendus de ce Congrès [*Actas y Trabajos del Segundo Congreso de Química* (Primero Sud-Americano)], t. **3**, p. 77, comptes-rendus que l'Asociación Quimica Argentina a envoyé à la Société Chimique de France.

Plus récemment j'ai complété ce travail et le 9 septembre 1926 j'ai fait une communication à l'Asociación Química Argentina, pour faire connaître la iodo-2-fluorénone, sa phénylhydrazone et son oxime ainsi qu'un possible iodo-2-nitro-7-fluorène et sa fluorénone. Cette communication a été publiée dans les « *Anales de la Asociación Química Argentina* » (janvier-février 1927).

Pour finir, je dois noter que depuis quelque temps, dans les Laboratoires de Chimie Organique de l'Université de Buenos-Aires (Ecole de Chimie et Ecole de Pharmacie, chaires de M. le professeur Luis Guglialmelli), nous travaillons sur les dérivés du fluorène. Les résultats obtenus sont publiés dans les « *Anales de la Asociación Química Argentina* ».

Grâce à l'amabilité de M. le professeur Bertrand, dont la visite nous a laissé des souvenirs ineffaçables, nous profiterons des pages du « *Bulletin de la Société Chimique de France* » pour publier de courtes notes sur le résultat de nos travaux. De cette manière, l'Argentine, un peu trop lointaine pour le monde scientifique Européen, s'en trouvera plus rapprochée.

N° 171. — Note sur le chloro-2-fluorène et sa fluorénone; par M. Paul CHANUSSOT.

(25.3.1927.)

En continuant mes travaux sur les dérivés halogénés du fluorène, j'ai réussi à préparer un nouveau dérivé de cet hydrocarbure: le chloro-2-fluorène. En effet, la bibliographie chimique, et en particulier le Beilstein (nouvelle édition), ne cite entre les dérivés chlorés du fluorène que les suivants: chloro-9-fluorène (1), dichloro-9.9-fluorène (2), dichloro-*x.x*-fluorène (3), trichloro-*x.x.x*-fluorène (4). Comme je l'ai fait pour le iodo-2 et pour le bromo-2-fluorènes, et comme récemment MM. Courtot et Vignati l'ont fait pour ce dernier (5), j'ai pris comme point de départ l'amino-2-fluorène dont le diazoïque (chlorhydrate), soumis à la réaction de Sandmeyer, donne avec un rendement de 40 0/0 du théorique, le chloro-2 dont la constitution reste établie par le fait même de la méthode d'obtention employée.

(1) Werner et Grob, *Bull.*, t. 37, p. 2896; Staudinger, *Bull.*, t. 39, p. 3061.
(2) Smedley, *Soc.*, t. 87, p. 1251.
(3) Hodgkinson et Mattews, *Soc.*, t. 43, p. 170; Graebe et v. Mantz, *Ann.*, p. 290, 245.
(4) Holm, *Bull.*, t. 16, p. 1082.
(5) Courtot et Vignati, *Bull.* (4), t. 41, p. 58.

Ce chloro-2-fluorène se présente en petites paillettes blanches, brillantes (alcool) de point de fusion 98°, très solubles dans le chloroforme, un peu moins dans le tétrachlorure de carbone, assez solubles à froid dans les alcools méthylique et éthylique, très solubles à chaud.

Dosage du chlore (Stépanoff). — Subst., 0g,279; $NO^{3}Ag$ *n*/10, 11cc,2. — Calculé pour $C^{13}H^{9}Cl$: Cl 0/0, 17,7. — Trouvé : 17,5.

L'oxydation de ce dérivé avec le mélange acéto-chromique m'a donné, avec un rendement de 80 0/0 du théorique, la chloro-2-fluorénone. Par recristallisation dans l'alcool, on l'obtient en petites aiguilles jaune canari qui se groupent en rosettes de point de fusion 125-126°.

Dosage du chlore (Stépanoff). — Subst., 0g,300; $NO^{3}Ag$ *n*/10, 14 cc. — Calculé pour $C^{13}H^{7}OCl$: Cl 0/0, 16,55. — Trouvé Cl 0/0 : 16,40.

Prochainement je pense pouvoir publier les résultats de la chloration directe du fluorène, en milieu chloroformique, en refroidissant à 0°, dont je suis sur le point de finir l'étude, ainsi que les constantes de la phénylhydrazone et de l'oxime de la chloro-2-fluorénone, également à l'étude.

(Laboratoire de Chimie Organique, École de Pharmacie. Université de Buenos-Aires.)

N° 172. — Sur le rôle catalytique du mercure dans la sulfonation de l'anthraquinone; par M. André MEYER.

(5.10.1927.)

La sulfonation de l'anthraquinone, par l'acide sulfurique ou l'oleum seuls, introduit, comme on sait, le groupe $SO^{3}H$ en position 2 ou 3, c'est-à-dire en *méta* par rapport au carbonyle, donnant ainsi l'acide *β-anthraquinone sulfonique*, dont le sel de sodium, ou *sel argentin*, est la matière première de l'alizarine. Par sulfonation plus profonde, on obtient les acides 2.6 et 2.7-disulfoniques, dans lesquels les groupes $SO^{3}H$ se trouvent également en β.

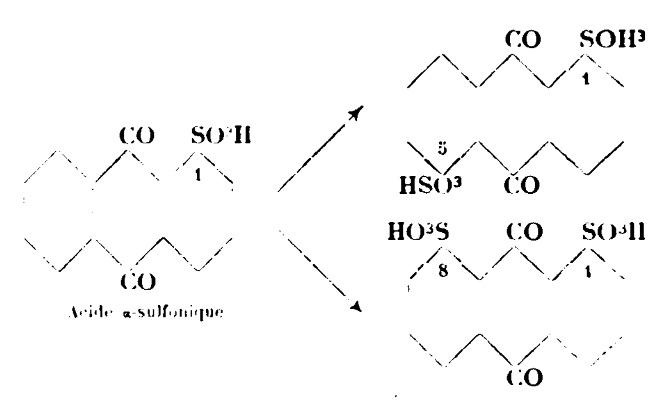
Pendant longtemps, ces corps sont restés les seuls acides sulfoniques de l'anthraquinone directement accessibles. Cependant, les techniciens de la fabrication de l'alizarine avaient observé, en même temps que l'acide β, produit principal de la réaction, la formation d'une très faible quantité d'acide α ou *1-anthraquinone-sulfonique* (1).

En 1903, les beaux travaux de Robert E. Schmidt et d'Iljinsky (2) montrèrent, qu'au moyen du mercure comme catalyseur, on peut orienter très régulièrement et presque exclusivement en α la substitution du groupe $SO^{3}H$ dans la molécule de l'anthraquinone et isoler ainsi l'acide α-anthraquinonesulfonique, notamment à l'état

(1) DÜNSCHMANN, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 331. — LIEBERMANN et PLEUS, *ibid.*, 1904, t. 37, p. 646.

(2) R. E. SCHMIDT, *ibid.*, 1904, t. 37, p. 66. — ILJINSKY, *ibid.*, 1903, t. 36, p. 4196.

de sel de potassium peu soluble. Une sulfonation plus énergique, effectuée avec un excès d'oléum, enrichi en anhydride, introduit deux groupes SO^3H situés aussi en position α, ce qui conduit aux acides disulfoniques 1-5 et 1-8. Dans ces opérations, on travaille avec des acides moins concentrés et à plus basse température que pour préparer les acides β mono et disulfoniques :



Enfin, la sulfonation de l'acide β-monosulfonique *en présence du mercure* ou celle de l'acide α-monosulfonique par l'oléum *sans catalyseur* donne des acides polysulfoniques contenant des groupes SO^3H substitués à la fois en α et en β.

Les groupements SO^3H situés en α, très mobiles, peuvent être facilement remplacés par Cl, NH^2 ou OH. Les α-chloro- et dichloranthraquinones-1.5 et 1.8, les amino-, diamino- et oxyanthraquinones qui en dérivent, dès lors rendues très facilement accessibles, sont ainsi devenues des matières premières extrêmement importantes pour la préparation de nombreux colorants de cuve. La découverte de R. Schmidt et d'Iljinsky, capitale au point de vue scientifique, présente aussi un intérêt technique de premier ordre.

L'interprétation du mécanisme de l'action catalytique du mercure, action absolument spéciale à la série de l'anthraquinone, méritait par suite une étude particulière. Holdermann a cherché à étendre cette réaction à la série aromatique Dimroth et Schmaedel (3) ont repris ses essais dans un travail relatif à la sulfonation de l'acide benzoïque. Suivant Holdermann (4), le mercure n'exercerait en général aucune influence marquée sur l'orientation des substitutions, mais d'après Dimroth et Schmaedel, la sulfonation de l'acide benzoïque serait plus rapide et plus complète en présence de mercure ; ils ont en outre constaté la production d'une très petite quantité d'acide *ortho-sulfobenzoïque* (5). Ces auteurs attribuent ce

(3) Dimroth et Schmaedel, *D. ch. G.*, 1907, t. **40**, p. 2411.

(4) Holdermann, *ibid.*, 1906, t. **39**, p. 1250.

(5) D'après Maarse, *Dissert.*, *Amsterdam* (1913), le rendement en acide ortho-sulfobenzoïque sous l'influence du mercure ne serait accru que d'une quantité insignifiante.

fait à la formation d'une combinaison orthomercurique *intermédiaire*, et admettent, sans démonstration expérimentale d'ailleurs, qu'il en serait ainsi dans le cas de l'anthraquinone elle-même : la vitesse de formation de la combinaison sulfomercurique de l'anthraquinone étant beaucoup plus grande que la vitesse de sulfonation en β de l'anthraquinone. Cette combinaison ortho-mercurique serait ensuite dédoublée par SO_4H^2 donnant ainsi l'acide α-sulfonique et régénérant le sulfate mercurique qui sert de catalyseur.

M. J. Martinet et Mlle Roux (6), en 1921, ont, à leur tour, essayé d'expliquer le phénomène à l'aide d'une ingénieuse hypothèse. Ils remarquent, comme l'avait d'ailleurs déjà fait Dunschmann (*loc. cit.* p. 333), que dans l'anthraquinone, les substitutions se produisent généralement en α, et que le groupe SO_3H fait seul exception à la règle. Ils s'étonnent « *de voir un catalyseur changer l'orientation d'une substitution* ». Pour lever cette anomalie, ils supposent que, dans la sulfonation avec l'acide sulfurique seul, on n'observe pas le résultat d'une réaction primaire, mais que « *le groupe SO_3H doit d'abord s'introduire en α, puis passer en β, ce qui est conforme à une remarque d'une portée assez générale : quand un substituant entre dans une molécule, il remplace d'abord l'hydrogène le plus mobile, puis sous l'influence de la chaleur ou de liquide dissociant, il remplace ceux qui le sont moins, c'est-à-dire se fixe dans des positions de plus en plus stables. Il y a donc deux choses à considérer :*

« *1° La vitesse d'introduction du groupe sulfonique en α ;*

« *2° La vitesse de transposition de ce substituant de la position α à la position β.*

« *Quand on sulfone l'anthraquinone en l'absence de toute substance étrangère, l'introduction du groupe sulfonique nécessite une température assez élevée. A cette température, la vitesse d'introduction du groupe sulfonique en α est du même ordre de grandeur que la vitesse de transposition de la position α à la position β, de sorte que pratiquement c'est l'acide β qu'on obtient.*

« *Pour obtenir l'acide α, il s'agit de trouver un catalyseur qui abaisse la température de sulfonation sans influer sur la vitesse de transposition. Le mercure remplit ce rôle. Pratiquement, on obtient l'acide α à plus basse température et en présence de mercure. Si cette manière d'interpréter les faits est exacte, on peut prévoir :*

« *1° Que l'acide α isolé se transposera en acide β sous l'influence de la chaleur ;*

« *2° Qu'en se plaçant dans les conditions de température et de concentration d'obtention du sel β,* mais en présence de mercure, *on doit encore obtenir du sel β.*

« *L'expérience confirme ces prévisions* ».

M. Martinet et Mlle Roux décrivent, d'ailleurs assez sommairement, des expériences paraissant en accord avec leurs conclusions. Ils affirment avoir obtenu du sel β par chauffage du sel α dans

(6) J. Martinet et Mlle Roux. *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 385.

l'acide sulfurique à 180° et d'autre part, par sulfonation de l'anthraquinone à 160°, en présence de mercure avec de l'oléum à 50 0/0, c'est également l'acide β (et non l'acide α) qui se formerait avec un meilleur rendement et plus rapidement, toutes choses égales d'ailleurs, qu'en l'absence de catalyseur.

Ayant eu l'occasion d'étudier la sulfonation de l'antbraquinone. j'ai été amené à contrôler les essais de M. Martinet et Roux, mais il ne m'a pas été possible de les confirmer. Déjà en 1922, dans une courte note (7), M. Clough avait déclaré n'avoir pu réaliser la transposition de l'isomère α en isomère β dans les conditions indiquées par les auteurs, et qu'à son avis il convenait, jusqu'à plus ample informé, de réserver leur interprétation du rôle du mercure.

En reprenant récemment cette question, j'ai pu découvrir la raison des divergences observées. Mes recherches avaient été déjà résumées dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* et exposées devant la Société chimique (8), lorsque j'ai eu connaissance d'une part des intéressants travaux de M. H. E. Fierz-David et de ses élèves sur la sulfonation de l'anthraquinone et les produits résultants (9), dans lesquels ils apportent une théorie sur l'action de Hg, et d'autre part, d'une note de M. Wibant (10) signalant la thèse de M. Coppens sur le rôle catalytique du mercure, dont le résumé a paru dans le *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* (11). Les observations contenues dans ces mémoires, notamment dans le travail de M. Coppens, sont très importantes, mais n'apportent cependant pas l'explication des divergences constatées.

D'après MM. Fierz-David et Anderau, il se formerait une combinaison complexe organo-mercurique de l'anthraquinone (I) :

(I) CO·········HgX / CO·········HgX

qu'ils n'ont d'ailleurs pas isolée, mais dont l'existence leur paraît vraisemblable, comparativement aux complexes organominéraux de l'anthraquinone déjà connus.

De son côté, M. Coppens a pu démontrer la présence d'nn tel complexe organomercurique dans le résidu insoluble dans l'eau contenant l'anthraquinone inattaquée après sulfonation en présence du catalyseur. En chauffant, en effet, ce résidu avec de l'oléum, il

(7) Clough, *J. Soc. Dyers Colour*, 1922, t. **38**, p. 299.

(8) André Meyer, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 519; 1927; t. **184**, p. [illegible] — *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 418 (11 mars 1927).

(9) H. E. Fierz-David, *Helv. chim. Acta*, 1927, t. **10**, p. 197-227. — Anderau, *Dissert.*, Zürich, 1925. — Krebser, *Dissert.*, Zürich, 1925.

(10) Wibaut, *Helv. chim. Acta*, 1927, t. **10**, p. 380, résume *in Chem Zentr.* du 5 juillet 1927.

(11) A. Coppens, *Dissert.*, Amsterdam, 1925; *R. Tr P-B.*, t. **44**, p. [illegible]

obtient de l'acide α-sulfonique. Le mécanisme de la sulfonation procéderait comme suit, d'après cet auteur :

a) $C^{14}H^{8}O^{2} + HgSO^{4} \rightarrow (C^{14}H^{7}O^{2})Hg\text{-}SO^{4}H\ (\alpha)$

$(C^{14}H^{7}O^{2})Hg\text{-}SO^{4}H\ (\alpha) + SO^{3} \rightarrow (C^{14}H^{7}O^{2})SO^{3}H + HgSO^{4}$

b) $2C^{14}H^{8}O^{2} + 2HgSO^{4} \rightarrow (C^{14}H^{7}O^{2}Hg)^{2}SO^{4} + H^{2}SO^{4}$

$(C^{14}H^{7}O^{2}Hg)^{2}SO^{4} + 2SO^{3} + H^{2}SO^{4} \rightarrow 2(C^{14}H^{7}O^{2})SO^{3}H + 2HgSO^{4}$

Cette théorie diffère peu de celles de Dimroth et de MM. Fierz-David et Anderau. M. Coppens a d'ailleurs préparé par voie indirecte, des combinaisons mercurielles complexes de l'anthraquinone. Enfin il a contrôlé et discuté les expériences de M. Martinet et Mlle Roux, qu'il n'a pas non plus confirmées, et notamment il lui a été impossible de réaliser la transposition de l'acide α en acide β.

Je montrerai ci-après les raisons de cet échec, en décrivant mes propres recherches. On verra qu'elles apportent un jour nouveau sur la question.

I. — Transposition de l'acide α-anthraquinone-sulfonique en acide β.

M. Martinet et Mlle Roux ont prétendu réaliser cette transposition de la manière suivante *(loc. cit.)*.

« *2 gr. d'α-anthraquinone-sulfonate de sodium sont dissous dans* « *8 gr. d'acide sulfurique ordinaire. On chauffe pendant 1 h. 30* « *au bain d'huile à 180°, puis on verse dans l'eau froide, le précipité* « *est essoré, purifié et identifié avec l'anthraquinone-β-sulfonate de* « *sodium.* »

1° J'ai répété cette expérience en chauffant 5 gr. de sel de potassium de l'acide α-anthraquinone-sulfonique avec 50 gr. d'acide sulfurique 100 0/0 à 180-185°. Au bout de 1 heure et demie, la liqueur refroidie est diluée avec 200 cc. d'eau : il se *précipite* un sel de potassium qui est essoré et lavé, et qui n'est autre que le sel α, dont il possède toutes les propriétés et réactions. Traité notamment par le zinc en poudre et l'ammoniaque, il donne, comme celui-ci, une coloration *rouge sang* caractéristique (12). Placé en suspension dans l'eau acidulée par un excès d'HCl et porté à l'ébullition à reflux, ce sel est additionné goutte à goutte d'une solution étendue de chlorate de potassium, suivant la technique de Ullmann (13). Dans ces conditions, le corps qui se forme est l'α-chloranthraquinone. eu aiguilles jaune foncé, fusibles à 162° et non la β-chloranthraquinone. Les eaux-mères sulfuriques, desquelles on a séparé l'α-sulfonate, soumises de même à la chloruration, donnent également une petite quantité d'α-chloranthraquinone pure, ce qui

(12) Dünschmann, *loc. cit.*
(13) Ullmann, *Ann.*, 1911, t. 381, p. 3.

démontre qu'il n'y a pas eu de transposition. Le rendement total en cétone chlorée est 3 gr., soit 80 0/0 (théorie 3gr,7)

Un échantillon du même α sulfonate a été. à titre de témoin, soumis directement à la chloruration suivant la même technique, et a fourni de l'α-chloranthraquinone avec le même rendement de 80 0/0 de la théorie. Le mélange des deux chloranthraquinones possède le même point de fusion que chacune séparément, ce qui confirme leur identité.

2° Dans un autre essai, le chauffage en milieu sulfurique a été prolongé pendant 7 heures; le sel de K précipité, traité comme précédemment a donné 2gr,6 d'α-chloranthraquinone, les eaux-mères donnent pour leur part 0gr,4 du même corps, soit encore un rendement global de 80 0/0. *Il n'y a donc pas eu transposition, contrairement à la théorie de M. Martinet et Mlle Roux* (14).

A quelle cause faut-il attribuer cette divergence absolue entre les essais de M. Martinet et Mlle Roux et ceux de MM. Clough, Coppens et les miens? Ni M. Clough ni M. Coppens n'ont répondu à cette question. Ils ont déclaré simplement que la transposition ne se produit pas dans les conditions où ils ont opéré.

Peut-on supposer que l'acide β soit lui-même transformable réversiblement en acide α? Il devrait alors exister entre les acides α et β des équilibres conditionnés par la température, la concentration, etc., comparables à ceux qu'on rencontre dans le cas de la sulfonation de la naphtaline. Cette hypothèse paraît assez peu plausible dans le cas actuel. J'ai cependant vérifié la stabilité de l'acide β, en chauffant 10 gr. de *sel argentin* (β-anthraquinone-sulfonate de sodium) avec 100 gr d'acide sulfurique 100 0/0, à 180-190° pendant 7 heures. Après refroidissement et dilution dans l'eau, le sel précipité est soumis, ainsi que son eau-mère, à la chloruration. On obtient uniquement de la β-chloranthraquinone, fondant à 205-207° et, après recristallisation, à 209-210°; son mélange avec de la β-chloranthraquinone pure (préparée par synthèse à partir de l'acide β-chlorobenzoylbenzoïque) ne provoque aucune modification du point de fusion.

Dans ces conditions, l'acide β est donc stable (15).

J'ai pensé alors que si l'observation de M. Martinet et Mlle Roux était exacte, il avait pu intervenir à leur insu une action catalytique due à une impureté contenue dans les réactifs utilisés. Il était invraisemblable en effet que la substitution d'un sel de K au sel de Na employé par ces auteurs puisse empêcher la transposition de se produire. Le sel α que j'ai utilisé avait été soigneusement purifié par recristallisations et bien lavé. Il ne contenait plus trace de mercure. Mais il était possible que ce métal intervienne dans la transposition.

Reprenant l'expérience décrite sous 1°, j'ai chauffé alors pendant 1 h. 1/2 à 190°,5 gr. d'α-anthraquinone-sulfonate de K avec 50 gr. d'acide sulfurique 100 0/0, mais cette fois en ajoutant 0gr,25

(14) M. Coppens (*loc. cit.*, p. 917) a fait également cette constatation.

(15) M. Coppens a chauffé le sel β avec de l'acide sulfurique en présence de SO^4Hg sans constater de changement.

soit 5 0/0 de SO^4Hg. Après refroidissement et dilution avec 300 gr. d'eau, on n'observe plus de précipitation. La liqueur, acidulée par HCl et traitée à l'ébullition par ClO^3K, comme ci-dessus, donne 3 gr., soit 80 0/0 de la théorie, d'une chloranthraquinone fondant cette fois à 209-210°; c'est de la *β-chloranthraquinone*, dont le point de fusion ne varie pas par mélange avec la β-chloranthraquinone de synthèse et lui est absolument identique.

Par conséquent, la *transposition de l'acide α en acide β se produit bien*, comme l'ont affirmé M. Martinet et Mlle Roux, *mais ne s'effectue qu'en présence d'un sel de mercure comme catalyseur. En l'absence de catalyseur, il n'y a pas transposition.*

Ce fait *capital* a échappé jusqu'ici à tous les auteurs qui ont étudié la question. Il est à remarquer que M. Coppens a étudié très judicieusement l'influence du mercure sur la transposition de l'acide β en acide α, mais qu'il n'a pas eu l'idée de voir également l'action du catalyseur sur l'acide α.

Il est donc ainsi démontré que la transposition α → β s'effectue irréversiblement sous l'influence de mercure comme catalyseur.

Il paraît donc très vraisemblable que le sel α de Martinet et Roux contenait du mercure comme impureté, cause de la transposition observée, soit que celui-ci ait été précipité en même temps que le sulfonate à l'état de combinaison complexe, soit qu'il s'agisse simplement d'un entraînement mécanique. Les auteurs précités n'ont donc pu vérifier le bien-fondé de leurs idées théoriques que d'une manière fortuite, grâce à un heureux hasard. On retrouve ici un nouvel exemple d'une action catalytique du mercure observée à la suite de sa présence accidentelle dans les réactifs utilisés.

Dans des essais ultérieurs, en chauffant avec de l'acide sulfurique seul divers échantillons de sels de potassium α *non purifiés*, provenant de différentes préparations, j'ai pu constater dans deux cas la transposition du sel α en dérivé β. Mais alors, en introduisant une lamelle de cuivre, soit dans l'eau-mère provenant du traitement sulfurique, soit dans la solution aqueuse de ces deux produits, j'ai pu observer au bout de quelques heures un dépôt caractéristique du mercure, phénomène qui ne se produit pas avec les sels qui ne subissent pas la transposition.

La première conclusion déduite par M. Martinet et Mlle Roux de leur hypothèse, c'est-à-dire la transposition de l'acide α en β par simple chauffage, n'est donc pas exacte, du moins sous la forme énoncée. Ils ont cependant découvert un fait très important, mais dont le mécanisme est complètement différent de celui qu'ils avaient supposé.

II. — Mécanisme de la transposition de l'acide α en acide β sous l'influence du mercure en milieu sulfurique.

Comment expliquer cette transposition de l'acide α en acide β en milieu sulfurique et en présence de mercure, à la température de 180-190°, et quel rôle doit-on attribuer au catalyseur ?

Il est difficile d'admettre ici une migration pure et simple du groupe SO^3H de la position α à la position β. De telles migrations

sont fréquentes dans la série de la naphtaline, mais s'effectuent en milieu sulfurique sous l'action de la chaleur seule sans intervention de catalyseur.

Il semblerait rationnel de supposer qu'il y a une hydrolyse préalable de l'acide α-sulfonique, hydrolyse ne se produisant que sous l'influence du mercure comme catalyseur. L'acide α se trouverait par suite dédoublé en anthraquinone et SO^4H^2. Si la température de l'expérience est suffisante et la solution sulfurique à une concentration convenable, l'anthraquinone libérée serait ultérieurement sulfonée à nouveau, mais cette fois en position β, l'acide β étant composé stable dans les conditions précitées.

CO SO³H + H²O → CO CO + SO⁴H²

Acide α-sulfonique

CO CO + SO⁴H² → CO SO³H CO + H²O

Acide β-sulfonique

On sait en effet, que les dérivés sulfonés de l'anthraquinone perdent assez facilement les groupes SO^3H substitués en α lorsqu'on les chauffe à température suffisamment élevée avec de l'acide sulfurique dilué, en présence de sels de mercure (16). Au contraire, les dérivés β sulfonés sont stables dans les mêmes conditions. Par contre, sans catalyseur, les dérivés α-sulfonés ne fournissent pas d'anthraquinone ou seulement des traces (17).

A l'appui de cette hypothèse, on peut invoquer l'expérience suivante :

J'ai chauffé 4gr,8 d'anthraquinone-α-sulfonate de K (titrant 80 0/0) avec 10 fois son poids d'acide sulfurique à 80 0/0 en présence de 0gr,24 de SO^4Hg (soit 5 0/0). La durée totale de la chauffe a été de 1 h. 1/2 à la température de 190-200° (température du bain d'huile).

Au bout de quelques minutes, on constate sur le col du ballon la formation d'un sublimé d'*anthraquinone*. Après chauffage, on dilue avec de l'eau à 300 cc. et on recueille le produit précipité qu'on fait

(16) Farbenfabriken Bayer, *D. R. P.* nº 160.104 du 14.11.1903. — *Chem. Zent.*, 1905, t. 1, p. 1447.

(17) Cette réaction vient d'être étudiée à nouveau par MM. Fierz David et Anderau (H. E. Fierz David, *loc. cit.*, p. 224. — Anderau, *Thèse*, p. 58).

bouillir avec de l'eau acidulée. On le purifie par sublimation. Poids : 0gr,75, soit 30 0/0 de la théorie, en anthraquinone.

Les eaux-mères du traitement sulfurique, traitées par HCl et ClO Na suivant la technique d'Ullmann, ont donné un dérivé chloré fondant vers 175° par projection sur le bloc Maquenne (point de fusion peu net) (18). Ce produit est repris par la benzine bouillante, et l'on sépare le composé restant insoluble après refroidissement. P. F. 205°. Par recristallisation, le point de fusion devient 209-210°. On l'identifie avec la *β-chloranthraquinone*.

La solution benzénique donne par évaporation de l'*α-chloranthraquinone*, P. F. 162°.

Les rapports respectifs des deux dérivés chlorés sont de 35 0/0 pour le β et 65 0/0 environ pour l'α. Les acides sulfoniques correspondants se trouvaient donc primitivement sensiblement dans la même proportion.

Ainsi, dans l'action de l'acide sulfurique à 80 0/0, en présence d'un sel de mercure, sur l'acide α-sulfonique, celui-ci a été hydrolysé en partie (environ 55 0/0) en donnant de l'anthraquinone. Dans les conditions de l'expérience, l'anthraquinone formée ne s'est resulfonée en β que pour seulement 25 0/0, étant donnée la concentration insuffisante de l'acide sulfurique.

Une conséquence de la théorie précédente est qu'en effectuant la sulfonation de l'anthraquinone en présence d'une quantité suffisante de sel mercurique, au moyen d'oléum relativement concentré, il ne doit pas être possible, même dans des conditions favorables de température, d'obtenir de l'acide β en quantité sensible. Dans ces circonstances, en effet, l'hydrolyse de l'acide α sera, sinon impossible, du moins extrêmement réduite, et la formation subséquente d'acide β sera, sinon nulle, du moins infime.

Ce raisonnement conduit à une conclusion *directement opposée* à celle de M. Martinet et Mlle Roux : *en sulfonant l'anthraquinone en présence de mercure à 160°, avec de l'oléum à 50 0/0 d'anhydride*, c'est-à-dire à la température de préparation de l'acide β, ce n'est pas celui-ci qu'on doit obtenir, mais contrairement à leur assertion, c'est l'*acide α qui devrait aussi se former* (ou des dérivés sulfonés en α).

Un contrôle de la deuxième affirmation de ces auteurs s'imposait par suite, cette vérification devant apporter une discrimination nouvelle entre leur théorie et celle que je viens d'exposer.

III. — Sulfonation de l'anthraquinone en présence de mercure, a 160°, c'est-a-dire dans les conditions de formation de l'acide β.

Dans leur mémoire (*loc. cit.*) M. Martinet et Mlle Roux s'expriment comme suit :

« *Pour la deuxième vérification, on traite 5 gr. d'anthraquinone*

(18) Sur le bloc, une partie de l'α-chloranthraquinone se volatilise, de sorte que le point de fusion apparent est plus élevé et varie suivant la vitesse du chauffage.

« *par 5 gr. d'acide sulfurique à 50 0/0 d'anhydride pendant 1 h. 30* « *à 160° en présence de mercure. On obtient l'acide anthraquinone-* « *β-sulfonique. L'analyse du sel de sodium a donné les résultast* « *suivants :*

	Na 0/0	
	Calculé	Trouvé
Dérivé monosulfonique	7.4	7.2
Dérivé disulfonique.............	11.6	»

« *ce qui prouve qu'il ne s'est pas introduit un deuxième groupe sul-* « *fonique.....*

« *Il est à remarquer que la sulfonation en présence de mercure* « *pour l'obtention du dérivé β fournit, en un temps donné un ren-* « *dement supérieur à celui obtenu en l'absence de ce métal, toutes* « *choses égales d'ailleurs.* »

Il y a lieu d'observer que ces conditions manquent de précision, notamment en ce qui concerne la quantité et l'état du mercure utilisé.

J'ai répété l'expérience avec une anthraquinone titrant 92 0/0 (à environ 5 1/2 0/0 d'eau). 50 gr. de ce produit, séchés préalablement dans le vide sur l'acide sulfurique pendant plusieurs jours, sont broyés intimement au mortier avec 0gr,49, soit environ 1 0/0 de SO^4Hg. Cette précaution est *indispensable*, suivant les remarques de Schmidt et Iljinsky (19). En effet, lorsque le sel ou l'oxyde de mercure ne sont pas convenablement mélangés avec l'anthraquinone, on obtient de l'acide β au lieu d'acide α, parce que le catalyseur peu soluble dans l'oléum ne se trouve dissous qu'en quantité insuffisante. Dans une expérience de contrôle, il était nécessaire d'éviter une telle cause d'erreur. La proportion du mercure dans mes expériences correspond aux conditions habituelles de préparation de l'acide α.

On ajoute ensuite 50 gr. d'oléum à 50 0/0, préparé extemporanément et on chauffe le mélange rendu bien homogène, à 160° au bain d'huile pendant 1 h. 1/2.

Après refroidissement, on dilue avec précaution avec 500 cc. d'eau ; on chauffe vers 60° et on filtre l'anthraquinone résiduelle qu'on lave avec 200 cc. d'eau. Le filtrat est porté à 80-90° et traité par 50 gr. de KCl solide. On obtient un précipité (I), qui est essoré et lavé avec 100 cc. d'eau. Poids sec : 34 gr.

Le filtrat et l'eau de lavage, concentrés de moitié, sont traités par 25 gr. de KCl, fournissant le précipite (II), pesant sec 50 gr.

Les eaux-mères (300 cc.) précipitées par 50 gr. de NaCl, donnent le précipité (III) (poids 28 gr.) et une eau-mère (IV).

On recueille 9 gr. d'anthraquinone à 90 0/0.

(19) Schmidt, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 67. — Iljinski, *ibid.*, 1903, t. 36, p. 4199.

Identification des différentes fractions.

Pour identifier les fractions ainsi séparées, on les transforme d'une part en dérivés chlorés de l'anthraquinone par la méthode d'Ullmann, et d'autre part en sels d'aniline, suivant l'élégante méthode de Perkin et Sewell (20). Cette dernière consiste à transformer les sels alcalins des acides sulfoniques en sels d'arylamine presque insolubles par ébullition avec le chlorhydrate d'amine correspondant. On dose le sel d'amine ainsi obtenu par titrage alcalimétrique, en présence de phtaléine, ce qui indique d'après la proportion d'amine combinée, l'indice de SO^3H.

Traitement du précipité I. — 20 gr. de sel sont mis en suspension dans 200 cc d'eau + 200 cc. HCl, et on fait couler lentement à l'ébullition 20 gr. de ClO^3Na dans 150 cc. d'eau. On obtient 8gr,27 d'anthraquinone chlorée, F. 140°.

Analyse. — 0gr,1448 donnent 0gr,1246 AgCl, d'où Cl 0/0, 21,28. — Calculé pour $C^{14}H^7O^2Cl$: Cl 0/0, 14,63 ; pour $C^{14}H^6O^2Cl^2$: Cl 0/0, 25,63.

Ce dérivé halogéné est donc un mélange de 81,8 0/0 de monochloranthraquinone et de 18,2 0/0 de dichloranthraquinones correspondant pour les sulfonates de K, à 78,7 0/0 de monosulfo et 21,3 0/0 de disulfo.

Par recristallisations dans le benzène, l'acide acétique et l'éther acétique, on sépare le dérivé monochloré jaune, fondant à 160-161° et identique à l'*α-chloranthraquinone*, et d'autre part, on isole une petite quantité de corps fondant à 197° jaune foncé, peu soluble dans l'éther acétique, qui melangé avec la β-chloranthraquinone, produit un abaissement notable du point de fusion. Par recristallisation, le point de fusion atteint 200°. Les propriétés de ce corps permettent de conclure à la présence de *dichloranthraquinone-1.8*.

Des parties moyennes les moins solubles, on sépare par sublimation fractionnée la dichloro-anthraquinone-1.5, fondant à 250° de la dichloranthraquinone-1.8 plus volatile.

D'autre part, 6 gr. de sulfonate (I) sont traités par 60 cc. d'eau bouillante acidulée par 5 cc. HCl, puis additionnés de 60 cc. de solution de chlorhydrate d'aniline à 10 0/0 de base. Le précipité recueilli pèse sec 4gr,88. P. F. 275°.

2gr,5 de ce sel d'aniline, mis en suspension dans l'eau bouillante, sont titrés par KOH *n*/1 jusqu'à virage à la phtaléine, soit 7cc,1. D'où calculé : monosulfonate de K, 79 0/0 ; disulfonates de K, 21 0/0.

Ces résultats concordent très bien avec l'analyse du dérivé chloré.

Traitement du précipité II. — 30 gr. du sel (II), transformés en dérivé chloré, donnent 5gr,6 de produit fondant à 156-158°. Par recristallisations dans le benzène, puis l'acide acétique, on isole de l'*α-chloranthraquinone*, F. 161° et de la portion moins soluble, un mélange de dichloranthraquinones. Ce mélange, soumis à la sublimation, se sépare en aiguilles jaunes, plus volatiles, fondant à 200°

(20) Perkin et Sewell, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, t. **42**, p. 27-31 T.

et constituant la *dichloranthraquinone-1.8* et en *dichloranthraquinone-1.5*, fondant vers 248°, moins volatile.

On n'a pas réussi à isoler de β-chloranthraquinone dans ces fractions.

6 gr. de sulfonate (II) fournissent comme précédemment 2gr,94 de sel d'aniline, F. vers 270°. — 2gr,5 de ce sel nécessitent 7cc,7 de KOH*n*/1 pour le virage, d'où calculé : monosulfo de K, 48,1 0/0 et disulfo de K, 51,9 0/0.

Traitement du précipité III. — 20 gr. soumis à la chloruration donnent 0gr,85 d'un dérivé halogéné F. > 300°, laissant un résidu minéral à la calcination. Il n'a pas été possible de l'identifier.

6 gr. du sel (III) ont donné 1gr,07 de sel d'aniline, nécessitant 2cc,5 de KOH*n*/1 pour le virage, ce qui correspondrait à un sel d'acide trisulfonique à 60 0/0.

Les eaux-mères (IV) ne précipitent pas par l'aniline et ne fournissent aucun dérivé halogéné.

On peut donc résumer ce qui précède en disant qu'on obtient dans ces conditions de l'acide α-sulfonique et des acides 1.5- et 1.8-disulfonique, avec un peu d'acide trisulfo. Par rapport à l'anthraquinone retrouvée, on a recueilli :

		gr		
Anthraquinone	inattaquée	8,1	soit	19.6 0/0 (21)
—	monosulfonée	23,4	—	56.8
—	disulfonée	8,25	—	20
—	trisulfonée	1,15	—	3.5

Les expériences de M. Martinet et Mlle Roux ne sont donc pas confirmées, et par suite leur hypothèse n'est pas exacte.

M. Coppens a indiqué de son côté qu'il n'y a pas formation d'acide β dans les conditions indiquées par ces auteurs.

Il n'y a donc pas à modifier les données acquises, et aujourd'hui classiques, sur la sulfonation de l'anthraquinone en présence de mercure, résultats confirmés récemment encore par les intéressants travaux de M. H. E. Fierz-David.

(Faculté des Sciences de Caen.

N° 173. — Isomérie cis trans et empêchement stérique (VI). — Etude des ortho-propylcyclohexanols; par MM. G. VAVON et P. ANZIANI.

(20.9.1927.)

Dans ce mémoire nous donnons l'étude des ortho-propylcyclohexanols *cis* et *trans* et de leurs éthers au point de vue des vitesses de réaction (1). Les résultats de cette étude, acquis depuis deux ans

(21) Par erreur, il a été indiqué 17 0/0 dans les *C. R.*

(1) Pour plus de détails voir la thèse d'université de M. Anziani. Nancy, 1927.

et que les circonstances ne nous ont pas permis de publier jusqu'à ce jour, ont été exposés brièvement à la Société Chimique, section de Nancy en juin 1925 (2).

Les propylcyclohexanols ont eté préparés à partir de l'*o*-propylphénol, le *cis* par hydrogénation de ce phénol au noir de platine, le *trans* par transposition sous l'action de la chaleur du dérivé sodé du propylcyclohexanol *cis*, ou par hydrogénation de la propylcyclohexanone avec le sodium et l'alcool.

Quant au propylphénol, nous l'avons obtenu par hydrogénation de l'allylphénol, préparé lui-même par isomérisation, sous l'action de la chaleur, de l'éther allylique du phénol.

Nous exposerons successivement :

A) Les préparations du propylphénol;
B) Du propylcyclohexanol *cis* et de ses éthers;
C) De la propylcyclohexanone;
D) Du propylcyclohexanol *trans* et de ses éthers;
E) Les vitesses d'éthérification des 2 alcools et de saponification de leurs éthers.

A. — Ortho-propylphénol.

Pour obtenir l'*o*-allylphénol, nous avons employé la méthode de Claisen en suivant la technique donnée par cet auteur (3).

On prépare l'éther allylique du phénol. en chauffant des quantités équimoléculaires de phénol et de bromure d'allyle en solution dans l'acétone, en présence de carbonate de potasse.

L'éther ainsi obtenu avec des rendements de 86 0/0, est chauffé à douce ébullition, dans un léger courant de gaz carbonique. Un thermomètre, plongeant dans le liquide, indique une température qui varie progressivement de 194° à 222° Quand cette dernière température est atteinte, soit au bout de 5 à 6 heures, la transposition de l'éther allylique en *o*-allylphénol est terminée. Après refroidissement, on dissout le produit dans l'éther de pétrole et l'on extrait à la soude. On traite la solution aqueuse par l'acide sulfurique éteudu, on extrait à l'éther et rectifie à la pression ordinaire.

L'*o*-allylphénol distille à 218-220° (n. c.) sous la pression normale et 94-96° sous 8 mm.

225 gr. d'éther allylique nous ont donné 193 gr. d'*o*-allylphénol, soit un rendement de 85 0/0.

L'hydrogénation de l'*o*-allylphénol, par le noir de platine, se fait très facilement dans l'alcool, l'éther ou l'acide acétique. Si l'on emploie une assez grande quantité d'allylphénol, par rapport au platine, la réaction se limite à l'hydrogénation du chaînon latéral. Dans ces conditions, le catalyseur est suffisamment fatigué, après avoir fixé une molécule d'hydrogène, pour être incapable d'agir sur

(2) *Bull.*, 1925, t. 37, p. 1125.
(3) Claisen, *Annalen*, 1918, t. 418, p. 79.

le noyau phénolique beaucoup plus difficile à hydrogéner que la double liaison exterieure.

Si l'on emploie une quantité plus petite de phénol, l'hydrogénation du noyau s'effectue après celle de la chaîne latérale, pour obtenir le propylphénol (a) il suffit d'arrêter l'opération après fixation d'une molécule d'hydrogène.

Voici un exemple d'une expérience dans laquelle l'hydrogénation s'est arrêtée d'elle-même au propylphénol : allylphénol, 217 gr.; acide acétique, 200 cc.; platine, 6 gr.; hydrogène fixé, 38 l. (H^2 = 24 l.); temps, 6 heures.

Le propylphénol ainsi obtenu distille à 100-101° sons 10 mm. et à 214-216° (n. c.) à la pression ordinaire.

B. — *o*-Propylcyclohexanol cis et éthers.

Pour hydrogéner le propylphénol en propylcyclohexanol par le noir de platine, il convient d'employer l'acide acétique comme solvant et d'opérer sur des quantités de phénol assez faibles.

Exemple : propylphénol, 30 gr.; acide acétique, 150 cc.; platine, 6 gr

Temps................	0	1 h. 30	5 h. 30	7 h.
Volumes en litres.....	0	6	16	18,2

Le volume d'hydrogène fixé correspond à environ 3^{mol},3. Cet excès s'explique par le fait qu'une partie du phénol est transformée en propylcyclohexane (de 25 à 30 0/0 selon les expériences).

Le propylcyclohexane ainsi formé distille à 154° (n. c.).

Les nombres donnés pour le point d'ebullition du propylcyclohexane varient de 140 à 160 selon les auteurs : Tschitschibabin (4) donne 140-142°, Skita (5) 147°, Sabatier et Senderens (6) 153-154°, Kursanoff (7) 155-156°, Ipatief (8) 160°.

On peut se demander s'il n'existerait pas plusieurs propylcyclohexanes de même qu'il existe 3 cyclohexylcyclohexanes. C'est un point sur lequel nous reviendrons plus tard.

Nous avons vérifié que l'hydrogénation du propylphénol se fait, comme pour le phénol, les cresols, les *o*- et *p*-isopropylphenol, par l'intermédiaire de la propylcyclohexanone. En mettant du chlorhydrate de semicarbazide dans une solution hydroalcoolique de propylphénol soumise à l'hydrogénation, on obtient comme produit principal de la réaction, l'*o*-propylcyclohexylsemicarbazide resultant de l'hydrogénation de la semicarbazone correspondante.

(a) Il est préférable pour préparer le propylcyclohexanol d'hydrogéner en 2 fois l'allylphénol, de façon à aborder l'hydrogénation du noyau avec un platine non fatigué.

(4) Tschitschibabin, *Journ. Soc. Ch. Ph. Russe*, 1894 (1), p. 40.

(5) Skita, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 1693.

(6) Sabatier et Senderens, *C. R.*, 1901, t. 132, p. 568.

(7) Kursanoff, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 2035.

(8) Ipatief, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 3590.

Nous étudierons la propylcyclohexanone et ses dérivés dans le chapitre suivant.

Le propylcyclohexanol obtenu dans l'hydrogénation du propylphénol est un liquide d'odeur agréable distillant à 199-201 (n. c.).

C'est un mélange des 2 isomères *cis* et *trans* riche en isomère *cis* comme nous le montrerons par la suite.

Phtalate acide cis. — Pour retirer l'isomère *cis* de l'alcool brut. nous avons transformé celui-ci en phtalate acide, par action de l'anhydride phtalique à froid sur le derivé sodé de l'alcool en suspension dans l'éther anhydre.

Le phtalate extrait à la façon habituelle et cristallisé de sa solution dans le chloroforme fond à 101-104°. Après 5 à 6 cristallisations dans l'acide acétique aqueux, puis dans l'alcool aqueux, le point de fusion s'est fixé à 107-108°.

Ce point de fusion ne change pas, ni par de nouvelles cristallisations dans d'autres solvants (benzène, éther de pétrole) ni par une saponification fractionnée à 50 0/0.

Poids moléculaire. — Subst., $0^{gr},3082$; soude $n/20$ $21^{cc},1$. — P. M. trouvé : 292. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^{4}$: 290.

O-propylcyclohexanol cis. — Par saponification du phtalate *cis* pur on obtient un alcool distillant à 84° sous 10 mm.

$$d_4^{11} = 0,9247 \qquad n_D^{11} = 1,4688$$

R. M. Trouvé 42.74 Calculé pour $C^9H^{18}O$ 42.95

Analyse. — Poids de substance, $0^{gr},2297$; CO^2, $0^{gr},6412$; H^2O, $0^{gr},267$. — Trouvé : C 0/0, 76,13; H 0/0, 12,91. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05. H 0/0, 12,67.

Phényluréthane cis. — Nous l'avons obtenue en faisant agir parties égales de propylcyclohexanol et d'isocyanate de phényle en solution dans le toluène maintenu à l'ébullition pendant 2 heures.

Après cristallisation dans l'éther de pétrole cette phényluréthane fond à 97-97°,5.

Dosage d'azote. — Subst., $0^{gr},3292$; vol. d'azote, $15^{cc},9$; T = 19°; P = 748. — Trouvé : N 0/0, 5,44. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^2N$: N 0/0, 5,36.

Succinate acide cis. — Nous l'avons préparé par action de l'anhydride succinique sur le dérivé sodé de l'alcool *cis* pur. il s'est présenté sous forme d'une huile qui n'a cristallise qu'au bout de plusieurs mois.

Après cristallisation dans l'éther de pétrole, puis dans l'acide acétique aqueux, le succinate *cis* fond à 31-32°.

Benzoate cis. — Nous l'avons préparé par action du chlorure de benzoyle sur le dérive sodé de l'alcool en suspension dans l'ether. Après lavages répétés à l'eau légèrement alcaline et rectification sous vide. il distille à 177-178° (n. c) sous 14 mm.

$$d_4^{16} = 1,0262 \qquad n_D^{16} = 1,5150$$

R. M. Trouvé 72.29 Calculé 72.22

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,6546; soude $n/10$ 26cc,9 d'où P. M. trouvé : 213. — Calculé : 246.

Isovalérate cis. — Nous l'avons préparé par action de l'anhydride isovalérique sur le dérivé sodé de l'alcool (l'acide isovalérique ayant été lui-même préparé par hydrogénation au noir de platine de l'acide diméthylacrylique F. 69-70°). C'est un liquide distillant à 138-139° sous 18 mm.

$$d_4^{11} = 0,914 \qquad n_D^{11} = 1,450$$

R. M. Trouvé 66.46 Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$ 66.36

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2928; soude $n/10$ 13 cc. P. M. trouvé : 225. — Calculé : 226.

C. — Orthopropylcyclohexanone.

Nous avons préparé cette cétone par oxydation au mélange chromique de l'alcool brut obtenu dans l'hydrogénation au noir de platine.

On emploie 30 gr. de bichromate de potasse, 40 gr. d'acide sulfurique concentré et 135 cc. d'eau pour 35 gr. de propylcyclohexanol. On introduit l'alcool par petites portions dans le mélange chromique, que l'on agite et refroidit de façon à ce que la température ne dépasse pas une trentaine de degrés. L'introduction terminée, on porte sur le bain-marie à l'ébullition pendant 1/2 heure et l'on entraîne à la vapeur d'eau.

180 gr. de propylcyclohexanol ont donné 158 gr. de cétone distillant entre 198 et 201°.

Purifiée par l'intermédiaire de son oxime, elle présente les constantes suivantes :

$$E_{13} = 83\text{-}84° \qquad E_{748} = 198\text{-}199° \text{ (n. c.)}$$

$$d_4^{13} = 0,9145 \qquad n_D^{13} = 1,4558$$

R. M. Trouvé 41.60 Calculé 41.61

Analyse. — Subst., 0gr,1118; CO^2, 0gr,3162; H^2O, 0gr,1176. — Trouvé : C 0/0, 77,13; H 0/0, 11.69. — Calculé pour $C^9H^{16}O$: C 0/0, 77,14 ; H 0/0, 11,43.

Oxime. — Pour préparer l'oxime il suffit de mélanger la solution alcoolique de cétone à la solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, de mettre quelques gouttes de bleu de bromophénol et d'ajouter de la soude jusqu'à persistance d'une teinte bleue ne disparaissant pas par chauffage de quelques minutes au bain-marie. Par addition d'eau il précipite une masse cristalline qui, après 2 cristallisations dans l'alcool aqueux, fond à 67-68°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2514; vol. d'azote, 19cc,5 ; T = 15°; P = 740,5. — Trouvé : N 0/0, 8,84. — Calculé pour $C^9H^{17}ON$: N 0/0, 9,03.

o-Propylcyclohexyl-β-hydroxylamine. — Par hydrogénation au noir de platine, de l'oxime en suspension dans l'eau chlorhydrique,

on fixe une molécule d'hydrogène et l'on obtient la β-hydroxylamine correspondante. Après cristallisation dans l'alcool aqueux elle fond à 64-65°.

Elle réduit à froid la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1005; vol. d'azote, 8cc,5; T = 23°; P = 740,6. — Trouvé : N 0/0, 9.23. — Calculé pour $C^9H^{19}ON$: C 0/0, 8,92.

Semicarbazone. — Nous l'avons préparée par action de la semicarbazide libre sur la cétone. Après cristallisation dans l'alcool aqueux elle fond à 133°,5-134° (au bain de mercure) en se décomposant.

Dosage d'azote. — Subst., 1gr,040; vol. d'azote, 20cc,1; T = 21°; P = 743,5. — Trouvé : N 0/0, 21,40. — Calculé pour $C^{10}H^{19}ON^3$: 21,32.

o-Propylcyclohexylsemicarbazide. — Par hydrogénation au noir de platine, de la semicarbazone en suspension dans l'eau chlorhydrique, on fixe une molécule d'hydrogène et l'on obtient le chlorhydrate de la semicarbazide correspondante C^3H^7-C^6H^{10}-NH-NH-CO-NH^2.

Ce chlorhydrate fond à 146-148°.

La base, libérée de son chlorhydrate par la soude, après cristallisation dans l'eau bouillante, puis dans un mélange d'éther et de benzène, fond à 103-104°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1198; vol. d'azote, 23 cc.; T = 18°; P = 744. — Trouvé : N 0/0, 21,59. — Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$: 21,10.

D. — *o*-Propylcyclohexanol trans et éthers.

Nous avons préparé l'o-propylcyclohexanol *trans* par 2 procédés : 1° par hydrogénation de la propylcyclohexanone avec le sodium et l'alcool; 2° par isomérisation sous l'action de la chaleur du dérivé sodé de l'alcool *cis*.

1° L'hydrogénation de la propylcyclohexanone par le sodium et l'alcool à l'ébullition donne, avec un rendement de 85 0/0, un produit distillant à 202-205° (n. c.).

Phtalate acide trans. — Pour purifier l'alcool ainsi obtenu, nous en avons fait le phtalate acide par action de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé. Après plusieurs cristallisations dans l'acide acétique aqueux, le phtalate se présente sous forme de petites paillettes nacrées fondant à 120-121°.

De nouvelles cristallisations dans le mélange benzène éther de pétrole, ou dans l'alcool aqueux n'ont pas fait varier ce point de fusion.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr.326; soude *n*/20 22cc,5. P. M. trouvé : 289. — Calculé pour $C^{17}H^{22}O^4$: 290.

2° Transposition du dérivé sodé de l'alcool *cis*.

Le dérivé sodé de l'alcool brut obtenu dans l'hydrogénation au noir de platine, est chauffé dans une atmosphère d'azote pendant 3 heures à 190-200°.

Le produit refroidi est repris par l'éther anhydre et transformé en phtalate acide par l'anhydride phtalique.

Après cristallisation dans l'acide acétique aqueux, puis l'alcool aqueux, ce phtalate fond à 120-121°. Il est identique au phtalate de l'alcool obtenu dans l'hydrogénation au sodium; le mélange des 2 corps fond également à 120-121°.

Ce second procédé de préparation est plus rapide que le premier, aussi l'avons-nous employé seul par la suite.

Orthopropylcyclohexanol trans. — Par saponification du phtalate on obtient un liquide d'odeur agréable distillant à 90° sous 14 mm.

$$d_4^{11} = 0,9160 \qquad n_D^{11} = 1,4668$$

R. M. Trouvé 43.02 Calculé 42.95

Analyse. — Subst., 0gr,2052; CO^2, 0gr,5705; H^2O, 0gr,2418. — Trouvé : C 0/0, 75,83; H 0/0, 13,09. — Calculé pour $C^9H^{18}O$: C 0/0, 76,05; H 0/0, 12,67.

Phényluréthane trans. — Nous l'avons préparée et purifiée comme son isomère *cis*. Elle fond à 69-70°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3254; vol. d'azote, 16cc,5; T = 16°; P = 748 — Trouvé : N 0/0, 5,72. — Calculé pour $C^{16}H^{23}O^2N$: 5,36.

Succinate acide trans. — Cet éther ainsi que les autres éthers *trans* ont été préparés comme leurs isomères *cis*.

Le succinate acide *trans* fond à 48-49°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,247; soude $n/20$ 20cc,4. P. M. trouvé : 242. — Calculé pour $C^{13}H^{22}O^4$: 242.

Benzoate trans. — Liquide distillant à 179-180° (n. c.) sous 15 mm.

$$d_4^{16} = 1,0154 \qquad n_D^{16} = 1,513$$

R. M. Trouvé 72.92 Calculé 72.22

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,3482; soude $n/20$ 14cc,2. P. M. trouvé : 245. — Calculé : 246.

Isovalérate trans. — Liquide distillant à 129-130° sous 13 mm.

$$d_4^{11} = 0,9131 \qquad n_D^{11} = 1,4490$$

R. M. Trouvé 66.44 Calculé 66.36

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,3158; soude $n/10$ 14cc,1. P. M. trouvé : 224. — Calculé 226.

E. — Ethérification des 2 *o*-propylcyclohexanols.

Nous avons déterminé les vitesses d'éthérification en employant l'acide acétique seul (2 molécules pour une d'alcool) et l'acide acétique contenant 1,9 de son poids d'acide sulfurique.

Le mode opératoire suivi est celui qui a été décrit à propos des isopropylcyclohexanols (9).

(9) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 363.

Voici les résultats obtenus à 100° avec l'acide acétique seul.

Temps en heures	*Cis*			*Trans*		
	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié (a)
0	0,3334	21.7	0	0,3366	25.1	0
6	0,3222	22.5	12	0,2132	14.9	13
24	0,3162	19.4	34	0,4398	26.5	38
32	0,3388	19.9	41	0,3034	17.7	44
48	0,2600	11.5	50	0,2926	15.8	55

(*a*) Les nombres figurant dans cette colonne représentent le 0/0 d'alcool éthérifié depuis le temps 0, ce 0/0 étant rapporté à l'alcool total mis dans l'ampoule.

Les vitesses d'éthérification des 2 isomères sont donc très voisines, légèrement plus lentes pour le *cis* que pour le *trans*. Des comparaisons faites à 139° et à 15° (celles-ci ayant donné lieu à des mesures pour des temps de l'ordre de 2 ans) ont conduit à de semblables résultats.

Éthérification à 0° avec l'acide acétique et l'acide sulfurique.

Temps en heures	*Cis*			*Trans*		
	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude n/10	0/0 éthérifié
0	0,357	26.9	0	0,3802	28.4	0
77	0,2766	20	8	0,2962	20.7	14
167	0,3270	22.6	17	0,2914	19	27
312	0,3126	20.5	27	0,3238	19.4	42

On voit que l'isomère *cis* s'éthérifie plus lentement que l'isomère *trans*, la différence étant plus marquée que lorsque l'on opère en l'absence de catalyseur. D'autres mesures effectuées à 17° et 39° avec le même mélange d'acides ont donné des résultats semblables.

Saponification des phtalates acides.

Les comparaisons ont été faites suivant le mode opératoire décrit à propos des isopropylcyclohexanols (9).

Résultats obtenus dans l'eau à 39°.

	Temps en heures	Volume de SO^4H^2 n/20	0/0 saponifié	K	
Phtalate *cis*	0	9.6	0	»	Moyenne K = 0.061
	22	8.5	11	0.061	
	53	7.25	24	0.064	
	246	3.95	59	0.061	
	342	3 3	66	0.058	
Phtalate *trans*	0	9.8	0	»	Moyenne K = 0.22
	22	6.55	32	0.23	
	31	5.9	40	0.22	
	53	4.65	53	0.21	
	149	2.2	78	0.24	
	246	1.55	85	0.22	

Rapport des constantes 3.6

Résultats obtenus dans l'eau à 69°.

	Temps en heures	Volume de SO^4H^2 n/20	0/0 saponifié	K	
Phtalate *cis*	0	9.45	0	»	Moyenne K = 0.87
	2	8.1	14	0.88	
	9	5.5	42	0.84	
	24	3.1	67	0.90	
Phtalate *trans*	0	9.45	0	»	Moyenne K = 2.6
	1	7.6	20	2.6	
	2	6.55	31	2.3	
	7	3.55	63	2.5	
	9	2.8	70	2.8	
	24	1.3	86	2.8	

Rapport des constantes.............. 2.9

Des mesures faites dans l'eau à 17° ont donné pour le *cis* K = 0,0087 et pour le *trans* K = 0,041 soit un rapport de 4,7.

Des mesures faites dans l'alcool à 75 0/0 et à 39° ont donné pour le *cis* K = 0,076 et pour le *trans* K = 0,18 soit un rapport de 2,3. Enfin à 69°. dans l'alcool à 75 0/0, les valeurs de K sont de 2,1 pour le *cis* et 4,7 pour le *trans*, soit un rapport de 2,2.

Le rapport entre les 2 vitesses est donc un peu plus grand dans l'eau que dans l'alcool à 75 0/0, et croît légèrement quand la température s'abaisse.

Saponification des succinates acides.

Résultats obtenus dans l'eau à 17°.

	Temps en heures	Volume de SO^4H^2 $n/20$	0/0 saponifié	K	
Succinate *cis*	0	9.15	0	»	Moyenne K = 0.65
	3	7.95	16	0.66	
	7	6.55	31	0.67	
	22	4.1	57	0.63	
Succinate *trans*	0	8.95	0	»	Moyenne K = 2.6
	3	5.25	41	2.6	
	7	3.4	62	2.6	

Rapport des vitesses 4

Saponification des benzoates..

Les mesures ont été faites dans l'alcool à 75 0/0 et à la température de 17°.

	Temps en heures	Volume de SO^4H^2 $n/20$	0/0 saponifié	K	
Benzoate *cis*	0	8.95	0	»	Moyenne K = 0.013
	144	7.55	16	0.014	
	242	7.05	21	0.012	
	385	6.15	31	0.013	
	666	5.1	43	0.013	
Benzoate *trans*	0	8.95	0	»	Moyenne K = 0.051
	48	7.4	17	0.049	
	144	5.4	40	0.051	
	242	4.35	51	0.049	
	385	3.25	61	0.051	
	666	2.1	76	0.055	

Rapport des vitesses 3.9

Saponification des isovalérates.

Les mesures ont été faites dans l'alool à 75 0/0 et à la température de 30°.

	Temps en heures	Volume de SO^4H^2 $n/20$	0/0 saponifié	K	
Isovalérate *cis*	0	9.2	0	»	Moyenne K = 0.[illegible]
	56	6.9	25	0.064	
	103	6	35	0.056	
	177	5	46	0.052	
	312	3.5	62	0.052	
Isovalérate *trans*	0	9.3	0	»	Moyenne K = 0.11
	26	7.1	21	0.12	
	56	5.35	42	0.11	
	103	4	57	0.11	
	177	2.8	70	0.11	

Rapport des vitesses 2.5

Les tableaux précédents montrent nettement que les 4 éthers de l'alcool *cis* se saponifient plus lentement que les 4 éthers de l'alcool *trans*. Toutefois la différence est ici bien moindre que dans le cas des *o*-isopropylcyclohexanols. Pour les phtalates, par exemple, les constantes de vitesse sont en effet de :

o-Isopropylcyclohexanol *trans*.............	1.35
o-Isopropylcyclohexanol *cis*................	0.039
o-Propylcyclohexanol *trans*...............	2.6
o-Propylcyclohexanol *cis*.....	0.87

Soit un rapport de 34 pour les isopropylcyclohexanols au lieu de 2,9 pour les propylcyclohexanols.

Ces résultats sont en accord avec la théorie de l'empêchement stérique : le radical propyle est moins ramifié que le radical isopropyle ; il est *moins encombrant au voisinage de son point d'attache;* il doit donc apporter un empêchement stérique moindre et par suite une différence moindre entre les vitesses de réaction des dérivés *cis* et *trans*.

En résumé :

1° L'hydrogénation de l'*o*-propylphénol par le noir de platine en milieu acétique donne un mélange de propylcyclohexanols riche en alcool *cis*.

2° L'hydrogénation de l'*o*-propylcyclohexanone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en alcool *trans*.

3° Le dérivé sodé de l'alcool *cis* chauffé à 200° s'isomérise en dérivé *trans*.

4° L'alcool *cis* s'éthérifie un peu plus lentement que l'alcool *trans*, la différence étant surtout appréciable quand on emploie un catalyseur.

5° Les phtalate acide, succinate acide, benzoate et isovalérate *cis* se saponifient plus lentement que leurs isomères *trans*, le rapport des vitesses variant entre 2,5 et 4,6.

6° Le radical propyle apporte un empêchement stérique beaucoup plus faible que celui qu'apporte le radical isopropyle.

(Laboratoire de chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 174. — Sur les homologues simples de la codéine ; par A. E. TCHITCHIBABINE et A. KIRSSANOFF.

(11.7.1927.)

Parmi les éthers de la morphine on ne connaît actuellement que la méthylmorphine (codéine) et l'éthylmorphine (dionine) employées en thérapeutique. On trouve en outre dans la bibliographie la description de quelques éthers de composition plus complexe, tandis que les homologues simples de la codéine sont restés inconnus jusqu'à ce jour. Mehring (1) a donné, il est vrai, déjà en 1898, une description sommaire de l'action physiologique de la propyl-, de l'isobutyl- et de l'isoamylmorphine, sans rien signaler au sujet du mode de synthèse et des propriétés de ces bases et de leurs sels.

Vu l'intérêt considérable que peuvent présenter, au point de vue physiologique, ces homologues de la codéine, nous avons entrepris l'étude systématique de cette série de corps, ainsi que celle de quelques éthers de la morphine plus complexes.

Nous nous sommes servis pour la synthèse de ces corps de l'action des éthers sels de l'acide *p*-toluènesulfonique sur la morphine sodée.

Dans la présente note nous décrivons les deux premiers termes de cette série, à savoir la n-*propyl* et la n-*butylmorphine*.

Les éthers sels de l'acide *p*-toluènesulfonique ont été préparés en

(1) J. v. MEHRING, *Merck's Jahresber.*, 1898, p. 1.

faisant agir à — 10°, une solution de Na (5 0/0 d'excès sur la théorie) dans l'alcool correspondant sur un mélange d'alcool et de *p*-toluènesulfochlorure. On enlève le NaCl formé par lavage à l'eau, on entraine l'excès d'alcool à la vapeur d'eau, ou décante l'éther-sel formé et on le sèche sur $CaCl^2$. Ces éthers forment des liquides transparents et incolores.

Éther n-propylique de la morphine.

57 gr. de morphine, desséchée dans le vide à 100°, sont dissous dans une solution de 4gr,87 de Na (5 0/0 d'excès) dans 300 cc. d'alcool *n*-propylique. La solution est portée à l'ébullition et additionnée d'un seul coup de 47 gr. de *p*-toluènesulfonate de propyle (10 0/0 d'excès).

Il se forme, au bout de quelques minutes, un précipité cristallin de *p*-toluènesulfonate de soude. On chauffe encore 2 heures à l'ébullition, à reflux, on entraine l'alcool propylique par un courant de vapeur et on additionne le résidu de 100 cc. de 2 *n* NaOH. La base, mise ainsi en liberté, est reprise deux fois par 200 cc. d'éther. La solution éthérée est agitée avec 100 cc. de HCl 2/*n*, puis lavée deux fois avec 25 cc. d'eau. Les solutions aqueuses sont traitées par 110 cc. de 2/*n* NaOH et l'huile déposée est reprise deux fois par 200 cc. d'éther. La solution éthérée est séchée sur CO^3K^2 et distillée au B.-M. L'huile résiduelle est dissoute dans 100 cc. d'alcool, neutralisée par 20 cc. de HCl alcoolique à 36,5 0/0, additionnée de 250 cc. d'éther et amorcée avec quelques cristaux de chlorhydrate obtenus en évaporant quelques gouttes de solution sur un verre de montre et en frottant avec un agitateur. Le chlorhydrate de la propylmorphine se dépose lentement en fines paillettes. On laisse reposer 24 heures, on essore les cristaux et on les lave d'abord avec un mélange d'alcool et d'éther, puis avec de l'éther pur. On obtient ainsi env. 50 gr. d'une poudre cristalline incolore.

Analyses. — Subst., 1gr,5608 ont perdu à 100° dans le vide 0gr,0758. — Subst., 1gr,0455; AgCl, 0gr,3907. — Subst., 0gr,1152; CO^2, 0gr,2650; H^2O 0gr,0766. — Subst., 21mgr,32; N, 0cc,688 (20°, 762 mm. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^2N(OC^3H^7).HCl.H^2O$: H^2O 0/0, 4,72; Cl 0/0, 9,31; C 0/0, 62,91, H 0/0, 7,40; N 0/0, 3,57. — Trouvé : H^2O, 0/0, 4,86; Cl 0/0, 9,25; C 0/0, 62,73; H 0/0, 7,52; N 0/0, 3,78.

Le *chlorhydrate* contient donc 1 mol. d'eau de cristallisation; il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme. Chauffé en tube capillaire, il fond à 111-114°. Le sel desséché dans le vide à 100° fond à 146-153° (décomp.) ou à 150-153° (chauffage rapide). La solution aqueuse du chlorhydrate possède une saveur acide; au bout d'un certain temps on perçoit sur la langue une sensation d'anesthésie.

5 gr. de chlorhydrate sont dissous dans 100 cc. d'eau et additionnés d'un excès de NaOH diluée. L'huile déposée est décantée, lavée à l'eau et desséchée dans le vide sulfurique. Après deux jours de repos la base cristallise entièrement. P. F. des cristaux 69-70

En additionnant la solution du chlorhydrate d'un peu de base cristallisée et en décomposant par une lente addition de NaOH diluée la base se dépose directement sous forme d'une poudre cristalline ayant le même P. F. En additionnant une solution alcoolique de la base d'un peu d'eau, celle-ci se dépose lentement sous forme de beaux prismes ayant 3-4 mm. de longueur.

La propylmorphine est peu soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. Les cristaux P. F. [illegible] contiennent 1/2 mol. d'eau de cristallisation.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1232$ ont perdu par dessiccation dans le vide à 100°, [illegible]. — Subst., [illegible]; CO^2, [illegible]; H^2O, [illegible]. — Subst., $22^{mg},4$; N, [illegible], 750 mm. — Calculé pour $C^{17}H^{17}ON(OC^3H^7) + 1/2 H^2O$: H^2O, 0/0, 2,68; C, 0/0, [illegible]; H 0/0, 7,80; N 0/0, 4,28. — Trouvé : H^2O 0/0, 2,29; C, 0/0, 71,2[illegible]; H 0/0, 7,[illegible]; N 0/0, 4,[illegible].

Éther n-butylique de la morphine.

Une solution bouillante de [illegible] de Na (50 0/0 d'excès) dans 300 cc. d'alcool *n*-butylique est additionnée de 57 gr. de morphine desséchée à 100° dans le vide, puis, d'un seul coup, de $50^{gr},2$ de *p*-toluènesulfonate de butyle. Au bout de 10 min. d'ébullition il se forme une masse épaisse. Après 2 heures d'ébullition on entraîne l'alcool butylique par la vapeur d'eau et on additionne le résidu de 15 cc. de NaOH à 50 0/0. La base est reprise deux fois par 200 cc. d'éther. La solution éthérée est agitée avec 110 cc. de 2 *n* HCl et lavée deux fois avec 10 cc. d'eau. La solution aqueuse est filtrée, alcalinisée par addition de 25 cc. de NaOH à 50 0/0 et épuisée à l'éther. On sèche la solution éthérée sur CO^3K^2, on distille l'éther au B.-M., on dissout le résidu dans 45 cc. d'alcool et on neutralise par 20 cc. de HCl alcoolique à 36,5 0/0. En additionnant cette solution de 75 cc. d'éther et en amorçant avec quelques cristaux de chlorhydrate, il se forme lentement un précipité cristallin. On laisse reposer 24 heures, on essore et on lave d'abord avec un mélange d'éther et d'alcool, puis avec de l'éther pur. On obtient ainsi 58 gr. de chlorhydrate, formant une poudre cristalline incolore que nous avons recristallisé encore une fois en le dissolvant dans 145 cc. d'alcool et en additionnant de 200 cc. d'éther. On obtient 50 gr. de chlorhydrate pur qui fond à 101-104°. Après dessiccation à 100° dans le vide, le P. F. est de 119-122°. Ce sel est très soluble dans l'eau et l'alcool, très peu dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Il contient 1 mol. d'eau de cristallisation.

Analyse. — Subst., [illegible] perte de poids après dessiccation à 100° dans le vide, [illegible]. — Subst., [illegible]; AgCl, [illegible]. — Subst., $0^{gr},1253$; CO^2, [illegible]; H^2O, [illegible]. — Subst., [illegible]; N, [illegible], 18°, 754 mm. — Calculé pour $C^{17}H^{17}ON(OC^4H^9)HCl.H^2O$: C, 0/0, 63,72; H 0/0, 7,63; N 0/0, [illegible]; Cl 0/0, [illegible]. — Trouvé : C, 0/0, 63,[illegible]; H 0/0, 7,5[illegible]; N 0/0, 3,56; Cl 0/0, 8,82.

En traitant la solution aqueuse du chlorhydrate par NaOH, il se dépose une huile incolore qu'on reprend par l'éther. La solution

éthérée, séchée et distillée au B.-M., donne un résidu qui forme après un séjour prolongé dans le vide sulfurique, une masse vitreuse incolore que nous n'avons pas encore réussi à obtenir à l'état cristallisé. La base est très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0862$; CO^2, $0^{gr},2330$; H^2O, $0^{gr},0628$. — Subst. $21^{mgr},42$; N, $0^{cc},784$ (18°, 754 mm.). — Calculé pour $C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]}N$ (0/0): C 0/0, 73,89; H 0/0, 7,98; N 0/0, 4,11. — Trouvé : C 0/0, 74,03; H 0/0, [illegible]; N 0/0, 4,26.

ERRATUM

Bulletin, t. **41**, p. 626, ligne 14.

Supprimer SO^2 dans le 2e terme de l'équation.

Le Gérant : G. REMOND

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). — 12.12.192[illegible]